

SÉRIE A, n° 1324
N° D'ORDRE : 2490

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

IOAN S. POPA

Ingénieur chimiste
Licencié ès sciences

1^{re} Thèse. — La Catalyse du Pétrole de Roumanie.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le *1^{er} Juillet* 1931, devant la Commission d'examen

Président : M. A. MAILHE.

Examineurs : { M. V. AUGER.
M. H. MOUTON.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1931

SÉRIE A, n° 1321

N° D'ORDRE : 2190

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

IOAN S. POPA

Ingénieur chimiste
Licencié ès sciences

1^{re} Thèse. — La Catalyse du Pétrole de Roumanie.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1931, devant la Commission d'examen

Président : M. A. MAILHE.

Examineurs : { M. V. AUGER.
M. H. MOUTON.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.

H. LEBESGUE.

A. FERNBACH.

A. LEDUC.

E. HÉROUARD.

ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie minérale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et des transformations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales:
A. MAILHE Etude des combustibles.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale
Léon BRILLOUIN Théories physiques.
V. AUGER Chimie appliquée.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Physique (P. C. N.).
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.

Professeurs



E. PÉCHARD . . .	Chimie (Ens ^t P.C.N.).	A. GUILLIERMOND .	Botanique (P.C.N.)
M. GUICHARD . .	Chimie minérale.	A. DEBIERNE . . .	Radioactivité.
A. GUILLET . . .	Physique.	M. FRÉCHET . . .	Calcul des Probabilités et
A. MICHEL-LÉVY .	Pétrographie.		Physiques mathémat.
A. DERREIMS . .	Géologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS .	Chimie organique.
A. DENJOY . . .	Calcul diff ^{er} et intég ^{al} .	PAUTHENIER . . .	Mécanique des fluides.
E. DARMOIS . .	Physique.	BÉGHIN	Mécanique des fluides.
C. BRUHAT . . .	Physique.	FOCH	Mécanique des fluides.
H. MOUTON . . .	Chimie physique.	VILLEY	Mécan. phys. et expér.
L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.	DE BROGLIE . . .	Théories physiques.
M. JAVILLIER . .	Chimie biologique.	LABROUSTE . . .	Physique du Globe.
A. DUFOUR . . .	Physique (P.C.N.).	FREUNDLER . . .	Chimie (P. C. N.).
F. PICARD . . .	Zoologie (Evol. des êtres organ.).	PRENANT	Zoologie.
ROBERT-LÉVY . .	Zoologie.	P. JOB	Chimie générale
L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.

Secrétaire A. PACAUD.

ERRATA

- Page 14 :
supprimer jusqu'à de la première ligne.
- Page 15 :
les chiffres du tableau — Courbes de Distillation —
signifient degrés.
- Page 24, dernière ligne :
remplacer $(\text{NO}^3)_2\text{Cu}$ par $(\text{NO}^3)_2\text{Ni}$.
- Page 33, ligne 20 :
lire O au lieu de O°.
- Page 36, ligne 14 :
lire C^nH^{2n} au lieu de C^nH^2 .
- Page 37 :
supprimer 0,40 de la dernière ligne.
- Page 38, ligne 17 :
lire C^nH^{2n} au lieu de C^nH^{n2} .
- Page 43, ligne 17 :
lire Densité à 15° au lieu de densité, 15°.
- Page 45, ligne 23 :
lire C^nH^{2n} au lieu de C^nH^{n2} et $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ au lieu de C^nH^{2n+} .
- Page 50, ligne 25 :
lire des au lieu de les.
- Page 57 :
Le renvoi d'en bas de la page doit être la suite de celui
de la page précédente.
- Page 70, ligne 5 :
lire $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ au lieu de C^nH^{n+2} .
- Page 99 :
supprimer la lettre s à la fin de la ligne 26
- Page 99, ligne 27 :
lire les au lieu de le-

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. MAILHE

Hommage respectueux et témoignage de vive reconnaissance.

A MES PROFESSEURS DE L'UNIVERSITÉ DE BUCAREST

MRAZEC, N. DANAILA ET ST. MINOVICIL

A MON ONCLE

CONSTANTIN R. MARINESCO

Membre à la Cour de cassation de Bucarest

A MES PARENTS

INTRODUCTION

Aucune industrie n'a connu dans ces dernières années, un développement aussi rapide que celle du pétrole. L'introduction des procédés de cracking a permis de transformer des produits résiduaux de la distillation, en essences de haute valeur commerciale. La découverte du cracking est née de la négligence d'un ouvrier qui a abandonné son travail. Un coup de feu à sa chaudière de distillation augmenta le pourcentage des produits légers, produisant en même temps une certaine quantité de gaz. Cette observation, remarquée par Silliman de Newark, en 1855, n'a pas tardée à être étudiée et par la suite exploitée, sur une grande échelle industrielle.

C'est la demande toujours croissante du produit le plus recherché, l'essence, qui a imposé le cracking des produits pétrolifères, plus lourds et bon marché. Le cracking fournit aujourd'hui près de 40 %, de la quantité d'essence consommée.

Il existe un très grand nombre de procédés de cracking et le nombre des brevets pris à ce sujet est considérable ; nous citerons parmi les plus connus les procédés de : Burton, Jenkins, Rittman,

Gyro, Wolf-Carburol, Vinkler, Koch, Cray, Holmes-Mauley, de Florez, Hall, Dubbs, Tube and Tank, Cross, Mac-Afée, etc. Ils se classent comme les plus pratiques et d'une valeur industrielle incontestable.

Dans l'ensemble, tous les systèmes de cracking appartiennent à une des classes suivantes :

1^o Cracking sous pression peu élevée.

2^o Cracking sous haute pression ;

3^o Cracking sur des catalyseurs ;

En outre, le cracking peut se faire en phase liquide ou en phase vapeur.

Ebaucher seulement quelques considérations sur les qualités respectives de chaque méthode de craquage, serait sortir du cadre restreint de cette introduction, qui doit se rapporter spécialement au cracking en phase gazeuse, en présence de catalyseurs.

Nous laissons de côté également, le cracking sur les catalyseurs en phase liquide, avec les études remarquables faites sur l'emploi du Al. Cl^3 .

Le cracking en phase gazeuse s'étend dans l'industrie pétrolifère, par la suite de la valeur des produits qu'on peut obtenir ; partant des produits lourds, on obtient, après le craquage, une appréciable quantité d'essence de la meilleure qualité pour la combustion dans les moteurs à explosion, à cause de sa valeur antidétonnante, qui tient à la présence des hydrocarbures aromatiques et éthyléniques, prenant naissance pendant le cracking. A part l'essence, produit léger, il se forme aussi des produits

lourds, dus à la condensation progressive des hydrocarbures éthyléniques, pendant l'opération de craquage et une grande quantité de gaz. Il faut ajouter, en ce qui concerne le gaz, que les hydrocarbures gazeux peuvent être condensés en hydrocarbures liquides, par des moyens assez nombreux et assez différents.

Le cracking du pétrole en phase gazeuse et en présence de catalyseurs.

Le point de départ est l'étude de MM. Sabatier et Mailhe (1) qui ont montré pour la première fois, qu'en dirigeant les vapeurs du pétrole lampant, sur certains catalyseurs métalliques (fer, cuivre, etc...) portés à une certaine température, on obtient une proportion importante de produits, beaucoup plus légers que les produits primitifs.

Dans les produits pétrolifères, il faut tenir compte de la caractéristique générale des composés de carbone, qui représentent une énorme inertie thermodynamique, cependant possible à rompre, si on fait appel à la température et à la pression ; la température augmentera l'énergie cinétique des molécules, alors que la pression diminuera le chemin de leur libre parcours. Mais, travailler à la haute température, qui est exigée ordinairement — lorsqu'on n'emploie pas de catalyseurs — serait

1. A. Mailhe, *Combustibles liquides artificiels*, p. 10.

pousser à une limite supérieure la déshydrogénation très active des hydrocarbures ; pour empêcher d'une façon énergique cette tendance à la déshydrogénation, il faudrait augmenter beaucoup la pression.

L'emploi des catalyseurs appropriés permet de perfectionner l'opération de cracking, destinée à accroître dans les pétroles, la quantité de carbures volatils (1) ; il abaisse beaucoup la température de réaction et permet ainsi, la conservation des molécules, issues du dédoublement, qui seraient atteintes par une température plus haute.

MM. Sabatier et Mailhe ont prouvé que la présence des catalyseurs produit un double effet : *elle diminue sensiblement la température de décomposition et supprime la pression.*

Il est bien connu qu'il existe une spécificité catalytique et que chaque catalyseur, non seulement accélère une réaction, mais selon les circonstances, la conduit vers un terme plus ou moins lointain (2).

Depuis ces recherches, les travaux effectués sur le cracking du pétrole au contact des catalyseurs sont nombreux et variés (3).

Nous nous contenterons de citer les recherches

1. P. Sabatier, *La catalyse en Chimie Organique*, p. 374.

2. W. Copaczewski, *Catalyse et ses applications*, p. 9.

3. Caractéristique pour les études effectuées jusqu'à ce jour et sur le cracking du pétrole en présence des catalyseurs est le fait qu'on travaille généralement sous pressions plus ou moins grandes, très rarement à la pression ordinaire. Cela s'explique parce que la généralité des essais traitent deux problèmes à la fois : le cracking et l'hydrogénation simultanée, ce dernier exigeant des pressions élevées.

effectuées en France, à l'école supérieure du Pétrole — surtout pour le craquage et la catalyse des hydrocarbures extraits du pétrole, ou des corps purs — et les nombreux brevets de l'I. G. Farben, en Allemagne, se rapportant à toutes sortes de catalyseurs, ainsi qu'à des conditions de travail très différentes.

Notre travail est une contribution à la catalyse du pétrole.

Il est entièrement original, autant parce que nous employons une matière première de provenance bien définie — du pétrole de Roumanie — (c'est un des premiers travaux de ce genre, effectués sur le pétrole de mon pays) que par le choix des catalyseurs qui sont très commodes et très bon marché et par les conditions de travail, simples et par conséquent plus économiques — pression ordinaire et température peu élevée.

Ce travail comprend plusieurs parties :

I. *Essais préliminaires.*

II. *Catalyse sur le charbon actif « acticarbon »*

III. *Etude comparative entre deux espèces de charbon actif : « acticarbon » et le « carbone ».*

Il a été exécuté dans les laboratoires de recherches de la chaire d'étude des combustibles, sous la direction de M. le professeur Alphonse Mailhe.

Je tiens à lui présenter ici l'expression de ma vive reconnaissance pour les explications, l'orienta-

tion et l'attention distinguée qu'il m'a prodiguées au cours de mes recherches.

Je remercie la direction du Crédit Minier « Franco-Roumain » pour la matière première, mise gracieusement à ma disposition.

LA CATALYSE DU PÉTROLE DE ROUMANIE

LA MATIÈRE PREMIÈRE

La matière première employée dans les recherches est le gas-oïl du chantier de Moreni (Prahova) Roumanie. Il présente les caractéristiques suivantes :

Point d'inflammation (Luchaire).....	77°
Point de combustion (Luchaire)	401°
Densité (Méthode du flacon)	D. à 15° 0,8940
Indice d'iode (Méthode d'Hanus)	7,33

Fractionnement du gas-oïl. — Le gas-oïl, soumis à la distillation simple, nous a fourni quatorze fractions, le fractionnement s'effectuant de dix en dix degrés ; ainsi, 250 cc. fournissent les volumes suivants, pour les différentes fractions.

Point de départ de la distillation			145°
1 ^{re} fraction : jusqu'à	220°		11 cc.
2 ^e	—	220° à 230°	7 cc.
3 ^e	—	230° à 240°	11,7
4 ^e	—	240° à 250°	19,6
5 ^e	—	250° à 260°	35,8
6 ^e	—	260° à 270°	37
7 ^e	—	270° à 280°	31
8 ^e	—	280° à 290°	26,5

9 ^e fraction : jusqu'à	290° à 300°	19
10 ^e —	300° à 310°	14
11 ^e —	310° à 320°	11
12 ^e —	320° à 330°	7
13 ^e —	330° à 340°	7,5
14 ^e —	340° à 350°	8,2

Fractions de gas-oil. — Les fractions obtenues par la distillation du gas-oil serviront aux recherches catalytiques ; elles ont les caractéristiques suivantes :

	D à 15°	N _D à 21°
II ^e fraction	0,8531	1,4728
III ^e —	0,8608	1,4771
IV ^e —	0,8708	1,4817
V ^e —	0,8786	1,4867
VI ^e —	0,8854	1,4910
VII ^e —	0,8918	1,4947
VIII ^e —	0,8970	1,4987
IX ^e —	0,9016	1,5006
X ^e —	0,9052	1,5030
XI ^e —	0,9087	1,5051
XII ^e —	0,9133	1,5080
XIII ^e —	0,9201	1,5113
XIV ^e —	0,9294	1,5156

Courbes de distillation. — Si on soumet à la distillation chacune de ces fractions — que nous avons séparées du gas-oil par une simple distillation — (on a distillé une quantité de gas-oil de l'ordre de quelques dizaines de litres) on constate que leurs limites de distillation dépassent les intervalles de température qui nous ont servi à leur simple séparation.

Dans le tableau qui suit, nous inscrivons leurs courbes de distillation, la quantité de substance distillée, étant de 100 cc. de chaque fraction.

COURBES DE DISTILLATION

Fraction	Début	10 cc.	20 cc.	30 cc.	40 cc.	50 cc.	60 cc.	70 cc.	80 cc.	90 cc.	Fin
II ^e	145	185	199	210	224	233	244	249	262	277	291
III ^e	168	203	217	223	232	237	246	253	264	280	296
IV ^e	188	220	229	235	241	246	254	261	270	282	296
V ^e	213	236	240	245	250	254	260	268	278	297	306
VI ^e	239	249	253	256	260	264	270	276	285	305	317
VII ^e	251	260	264	267	270	274	279	284	295	313	323
VIII ^e	264	272	275	277	280	284	289	295	305	323	332
IX ^e	271	281	284	287	290	295	300	307	316	339	344
X ^e	277	289	293	297	300	304	309	316	328	346	350
XI ^e	293	300	305	308	301	315	321	327	340	360	366
XII ^e	292	308	312	315	319	323	329	337	350	370	378
XIII ^e	307	320	324	328	332	337	343	350	366	386	387
XIV ^e	305	325	336	342	347	353	361	374	397	403	404

Pour avoir un aperçu approximatif sur le pourcentage en hydrocarbures saturés, ainsi qu'en hydrocarbures non saturés et aromatiques ensemble, nous avons déterminé l'indice d'iode et avons traité chaque fraction par le mélange sulfo-nitrique.

		Indice d'iode	Ethyléniques et aromatiques	% Forméniques et naphténiqes
II ^e	fraction....	5,84	33	67
III ^e	—	5,93	33	67
IV ^e	—	5,79	35	65
V ^e	—	6,81	35,5	64,5
VI ^e	—	6,62	36	64
VII ^e	—	7,27	37	63

VIII ^e fraction....	7,37	37	63
IX ^e —	8,17	37	63
X ^e —	8,28	37,5	62,5
XI ^e —	8,38	40	60
XII ^e —	8,48	41	59
XIII ^e —	9,38	43	57
XIV ^e —		45	55

Nous avons essayé la décomposition catalytique de ces fractions, sur divers catalyseurs, à des températures différentes.

MODE OPÉRATOIRE

Nous avons utilisé, pour étudier cette question, le même appareil, que celui établi par MM. Sabatier et Senderens, pour l'hydrogénation directe des matières organiques volatiles, en présence de métaux divisés catalyseurs (1). Il comporte :

Un réservoir alimenteur de liquide à catalyser relié au tube réactionnel, par un capillaire, dont le choix dépend de la viscosité et de la vitesse de l'écoulement à donner à la substance pendant l'opération catalytique (2 à 3 cc. par minute, dans les essais que nous avons effectués).

Le tube réactionnel, de verre Pyrex, long de 1 m., de 14 à 18 millimètres de diamètre intérieur, contenant le catalyseur, est couché dans une rigole

1. *Ann. Chim. Phys.*, t. IX, 1905, p. 328.

en fer, hémicylindrique, garnie d'amiante en fibres ; il est porté à la température désirée, au moyen d'une grille à combustion.

La température est indiquée par un thermomètre, de 0° à 550°, placé à l'extérieur du tube, dans la gouttière hémicylindrique ; la température, lue au thermomètre, est un peu inférieure à la température de l'intérieur du tube ; cependant, les limites de température dont on dispose pour effectuer les réactions, sont généralement assez écartées, pour que cette connaissance approchée des températures soit suffisante.

L'opération catalytique est commencée au moment où le tube réactionnel est à la température désirée ; dès que la substance arrive dans le tube, elle se transforme entièrement en vapeur ; les hydrocarbures vaporisés viennent en contact avec le catalyseur, subissent des ruptures et des condensations moléculaires et donnent du gaz et des vapeurs ; celles-ci, à la sortie du tube, sont refroidies à l'aide d'un réfrigérant et recueillies dans un flacon à tube latéral, tandis que le gaz va traverser un tube en U, rempli de charbon activé qui l'absorbe en partie, avec les vapeurs d'hydrocarbures non condensées. Enfin, le gaz non absorbé est recueilli à la sortie du tube en U.

Pour les analyses de gaz, nous nous sommes servi de la burette de Bunte en effectuant l'absorption sélective des différents constituants du gaz, à l'intérieur de la burette ; ainsi, pour l'anhydride carbo-

nique, on emploie une solution de potasse à 20 % ; pour les hydrocarbures éthyléniques, l'eau de brome ; l'oxygène est absorbé par une solution de pyrogallate de potasse ; l'oxyde de carbone, par une solution de Cu^2Cl^2 .

L'hydrogène est brûlé à basse température, dans un tube en quartz, qui contient du réactif de Péligot ; le méthane est brûlé au rouge-blanc, dans un tube en quartz, qui contient de petits morceaux d'oxyde de cuivre et le CO^2 formé est ensuite absorbé avec KOH .

PREMIÈRE PARTIE

Essais préliminaires sur la catalyse de différentes fractions du gas-oïl, sur divers catalyseurs, à la pression ordinaire.

A) PONCE SIMPLE

Nous avons fait, à la même vitesse, sur la ponce, à différentes températures, des essais de catalyse de la 2^e, 3^e, 4^e, 5^e et 6^e fraction du gas-oïl roumain.

1^o DEUXIÈME FRACTION.

Cette fraction, dont la courbe de distillation est indiquée dans le tableau page 15, distille entre 145° et 291° et donne 10 % avant 185°. Elle présente les caractéristiques suivantes :

$D_{15} \dots 0,8531$; $N_{D_{21}} \dots 1,4728$; indice d'iode : 5,84

La catalyse de cette fraction a été faite aux températures de 450°, 500° et 550°. Les résultats sont les suivants :

	Substance traitée	Volume obtenu	Substance catalysée (liquide)		Indice d'iode
			D_{15}	$N_{D_{19}}$	
T. : 450° ...	96 cc.	95,5 cc.	0,8497	1,4736	13
T. : 500° ...	96 cc.	95 cc.	0,8525	1,4757	28
T. : 550° ...	96 cc.	87 cc.	0,8558	1,4764	39

	Substance catalysée		
	T : 450°	T : 500°	T : 550°
Ethyléniques et aromatiques....	35 %	40 %	44 %
Forméniques	65 %	60 %	56 %

Jusqu'à 550°, la transformation a été insignifiante. A 550° seulement, on a obtenu 17 cc. de produits légers, distillant avant 185°, soit une augmentation de 7 %, par rapport au produit primitif.

Le gaz formé, dirigé sur du charbon activé pour le désessencier a été absorbé en partie.

L'analyse a donné :

	Gaz après passage sur le charbon actif	Gaz retenu par le charbon actif
	%	%
CO ²	2,1	5,5
C ⁿ H ²ⁿ	4,1	59,2
CO	8,7	2,5
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	52	29,1
H ²	33,1	3,7

Ces analyses montrent que le charbon activé retient surtout au début les carbures éthyléniques.

L'ensemble de ces résultats indique que la ponce, à 550°, constitue un catalyseur réel, mais de faible activité.

2° TROISIÈME FRACTION.

Elle distille de 168° à 296° (sa courbe de distillation est dans le tableau de la page 15) et donne 8 % avant 185°. Ses constantes sont :

D ₁₅	0,8608
N _D ₂₁	1,4771
Indice d'iode	5,93

La catalyse de cette fraction a été faite aux températures de 450°, 500°, 550°. Les résultats sont les suivants :

	Substance traitée	Substance catalysée (liquide)			
		Volume	D ₁₅	N _{D21}	Indice I
T. : 450° ...	95 cc.	94 cc.	0,8606	1,4775	12
T. : 500° ...	95 cc.	93 cc.	0,8606	1,4779	14
T. : 550° ...	95 cc.	79 cc.	0,8718	1,4869	37

	Substance catalysée		
	T : 450°	T : 500°	T : 550°
Ethyléniques et aromatiques.	35 %	35,5 %	38 %
Forméniques	65 %	64,5 %	62 %

Les courbes de distillation des produits recueillis montrent encore, que seulement dans le cas de la température de 550° on obtient — avant 185° — 16% de produits légers ; donc, une augmentation de 8%, par rapport au produit primitif. C'est une destruction faible que l'on obtient.

L'analyse du gaz donne lieu à la même remarque que dans le cas précédent.

3° QUATRIÈME FRACTION.

La courbe de distillation s'échelonne entre 188° et 296°, avec 10 % de produits légers, avant 220°. Les constantes de cette fraction sont :

D ₁₅	0,8708
N _{D21}	1,4817
Indice d'iode	5,79

La catalyse effectuée à 450° et à 550° a donné :

	Substance traitée	Substance catalysée (liquide)			
		Volume	D ₁₅	ND ₂₁	Indice I
T. : 450° ...	95 cc.	94 cc.	0,8693	1,4828	13
T. : 550° ...	95 cc.	87 cc.	0,8671	1,4830	35

	Substance catalysée	
	T : 450°	T : 550°
Ethyléniques et aromatiques	36 %	38 %
Forméniques	64 %	62 %

La courbe de distillation, correspondante à la catalyse effectuée à 550°, montre qu'avant 220°, on n'obtient que 17 % de produits légers, augmentation donc de 7 % sur le produit primitif traité.

Pendant la catalyse effectuée à 550°, il se dépose 2 gr. de charbon sur le catalyseur.

4° CINQUIÈME FRACTION.

La distillation va ici de 213° à 306°.

La catalyse, à 500°, ne fournit qu'une quantité insignifiante de gaz et de produits légers.

5° SIXIÈME FRACTION.

Elle distille entre 239 et 317°. La catalyse, à 500°, fournit des produits légers qui débutent à la distillation à 230; il ne se forme pas d'essence.

CONCLUSION

Tous ces essais montrent que d'une manière générale les différentes fractions du gasoil résistent

à la décomposition catalytique en présence de la ponce, à des températures inférieures à 550° ; nous avons cependant observé que les fractions plus lourdes sont douées d'une résistance plus grande ; la cause de ce fait doit être recherché dans la composition chimique, une fraction plus lourde étant plus riche en hydrocarbures aromatiques.

Jusqu'à 550°, la formation d'essence et de gaz n'a pas donné lieu à des rendements sensibles.

B) CATALYSE DES DIFFÉRENTES FRACTIONS SUR LA TOURNURE DE CUIVRE

On emploie la même disposition d'appareillage, que pour les catalyses sur la ponce simple ; on substitue la tournure de cuivre à la ponce.

Nous avons catalysé, à 500°, la 4^e, 5^e et 6^e fraction de gasoil.

Les courbes de distillation de ces fractions sont données à la page 15. La 4^e fraction distille de 188° à 296° ; la 5^e, de 213° à 286° ; et la 6^e, de 239° à 317°.

Elles ont comme constantes :

Fraction	$\underline{D_{15}}$	$\underline{ND_{21}}$	Indice d'iode	Ethyléniques aromatiques	Forméniques
IV ^e	0,8708	1,4817	5,79	35 %	65 %
V ^e	0,8786	1,4867	6,81	35,5 %	64,5 %
VI ^e	0,8854	1,4910	6,62	36 %	64 %

Le volume de liquide catalysé, sa distillation

fractionnée, la quantité de gaz produite montrent qu'à 500°, l'action catalytique du cuivre, en tournure, sur les fractions étudiées est très faible. La proportion d'essence formée est insignifiante.

C) ESSAIS DE CATALYSE DE LA IV^e FRACTION, SUR DIVERS CATALYSEURS, A 500°

Cette fraction débute à la distillation à 188° et finit à 296° (voir page 15). Elle a été catalysée sur ponce cuivrée (1), ponce nickelée (2), tournure de cuivre et charbon actif (« Acticarbone ») à 500°. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Catalyseur	Substance traitée	Substance catalysée (liquide)			Indice d'iode
		Volume	D ₁₅	N _{D20}	
Tournure de cuivre.....	100 cc.	99,5 cc.	0,8698	1,4822	12
Ponce cuivrée	100 cc.	99 cc.	0,8689	1,4819	14
Ponce nickelée	100 cc.	95 cc.	0,8687	1,4820	14
Acticarbone..	100 cc.	78 cc.	0,8572	1,4766	20

1. Préparation de la ponce cuivrée : Nous avons trempé la ponce, dans une solution de $(\text{NO}^3)_2\text{Cu}$ où elle est restée de 12 à 24 heures ; après cela, la ponce imbibée a été séparée de la solution, puis séchée, et ensuite calcinée ; ainsi le $(\text{NO}^3)_2\text{Cu}$ s'est transformé en oxyde de cuivre. Enfin, l'oxyde a été réduit à l'aide d'un courant d'hydrogène, à une température de 400° à 500°.

2. La ponce nickelée a été préparée de la même façon que la ponce cuivrée, dans une solution de $(\text{NO}^3)_2\text{Cu}$.

	Tournure de cuivre	Ponce cuivrée	Ponce nickelée	Acticar- bone
Ethyléniques et aromatiques	36 %	36 %	36 %	38 %
Forméniques	64 %	64 %	64 %	62 %

A la distillation, on constate que seul le charbon actif a fourni une petite quantité d'essence légère, tandis que les autres catalyseurs n'ont fourni aucun résultat sensible.

CONCLUSION

De cette étude préliminaire, on constate que les diverses fractions de gasoil roumain sont très stables vis-à-vis des catalyseurs comme le cuivre, ponce seule, ponce cuivrée, ponce nickelée, à des températures allant jusqu'à 500° et 550°. Seul le charbon activé a donné quelques résultats intéressants, au point de vue de la formation des essences ; c'est ce dernier que nous avons choisi, en définitif, pour effectuer la catalyse du pétrole de Roumanie.

L'étude était d'autant plus intéressante que des brevets pris sur l'emploi de ce catalyseur indiquent des rendements très importants sur les pétroles américaines au point de vue de la formation des produits légers. Il convenait donc de vérifier d'une manière scientifique s'ils répondaient à la réalité.

DEUXIÈME PARTIE

Catalyses sur le charbon actif.

L'action catalytique du charbon est bien connue. A la suite de la remarque que l'hydrogène et le chlore, ou l'oxyde de carbone et le chlore, ainsi que d'autres corps gazeux, peuvent s'unir à froid, en se rencontrant dans les pores du charbon, M. Sabatier conclut que le charbon poreux semblerait devoir être un catalyseur universel, pour toutes les réactions gazeuses, dont il permettrait d'abaisser beaucoup la température ; il estime que cette action du charbon poreux est étroitement liée aux phénomènes qui dérivent de l'absorption ; celle-ci est accompagnée d'un échauffement considérable et peut être équivalente comme effet à une pression plus ou moins haute (1).

En général, tout charbon peut manifester une activité catalytique ; ainsi, même le coke qu'on obtient du cracking des pétroles en phase gazeuse, semble être un excellent corps pour activer l'hydrogénation des huiles lourdes, d'après le procédé Bergius (2).

1. P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, p. 46.

2. *Petroleum Times*, 10 August 1929, p. 268.

Aussi, dans la transformation du gaz naturel en hydrocarbures liquides, on a constaté, que dans les tubes du passage du gaz, à la température de 800°-850°, le dépôt de charbon formé sur la paroi des tubes intervient comme catalyseur ; il a été bien constaté, qu'après la formation de ce dépôt, la transformation désirée, devient beaucoup plus considérable.

D. S. Chamberlain et E. B. Blovin ont également prouvé, que certaines formes de charbon peuvent agir sur la transformation du gaz naturel ; et de même, ils ont constaté, que lorsque le dépôt de charbon se forme dans le tube de traitement, celui-ci active la décomposition du méthane et de l'éthane et a un effet spécifique pour la formation des hydrocarbures aromatiques (1).

On a cependant maintes fois remarqué, que la catalyse est une réaction de surface, donc proportionnelle à la surface de contact, que le catalyseur offre, aux substances qui rentrent dans l'opération catalytique ; il est donc préférable d'employer, dans les catalyses, du charbon actif où, par suite des dissociations moléculaires qui se produisent pendant l'activation, il se forme un plus grand nombre de canaux qui augmentent considérablement la surface et lui permettent d'absorber une plus grande quantité des vapeurs.

On cite le charbon actif, employé comme cataly-

1. *Petroleum Times*, 18 janvier 1930, p. 109.

seur, dans un brevet de l'I. G. Farben, qui se rapporte à l'obtention des hydrocarbures liquides, surtout ceux de la série aromatique, en faisant passer du méthane ou de l'éthane, ou les deux ensembles, en même temps que des hydrocarbures saturés et de l'hydrogène, à la température de 500°-900° et sous pression ordinaire.

Zelinsky a condensé l'acétylène, par passage sur du charbon actif et à la température de 600°; comme résultat, il a obtenu un goudron, d'où on a pu extraire de la benzine, du toluène, du paraxylène, du styrène, etc. (1).

Le charbon activé a été signalé dans différents brevets, comme étant un produit favorisant le cracking des gasoils. On a même annoncé des rendements en essence, très élevés; mais, généralement, ces brevets manquent de précisions sur les différents facteurs qui intéressent la catalyse, ainsi que sur la nature des produits obtenus.

Nous avons retenu notre attention surtout sur un brevet de la société Le Carbone, dont le contenu est le suivant :

BREVET FRANÇAIS 646.268, demandé le 14 mai 1927
et délivré le 10 juillet 1928.

« On sait qu'on réalise la décomposition des huiles minérales et végétales en produits légers, soit en distillant ces huiles à haute température et sous

1. A. Mailhe, *Les combustibles liquides artificiels*.

pression, soit en employant des catalyseurs et en opérant à la pression ordinaire. Selon la présente invention, on fait usage, comme catalyseur, de charbon activé. Les avantages que présente l'emploi de ce catalyseur spécial sont les suivants : l'action catalysante du charbon activé est très efficace à une température relativement modérée et à la pression atmosphérique ; le prix de revient du charbon activé est relativement modéré et inférieur en tout cas à celui de la plupart des autres catalyseurs employés à ce jour ; le charbon activé est le plus résistant de tous les catalyseurs actuellement employés, à l'empoisonnement par les impuretés des huiles avec lesquelles il est mis en contact ; il est ainsi inutile de recourir à une purification préalable et on évite une opération coûteuse ; il est possible d'agglomérer le charbon activé sous forme de blocs compacts essentiellement poreux. Ces blocs poreux jouent à la fois le rôle de filtres et atomiseurs, ce qui augmente encore le rendement de l'opération. La disposition du charbon sous forme agglomérée évite l'entraînement et par suite les pertes de matières que l'on constate, lorsque les catalyseurs sont déposés sous forme de poudre plus ou moins fine.

A travers du charbon activé, on fait passer par exemple du gazoil contenant 75 % de produits distillant au-dessus de 250° ; la décomposition se produit dès que la température du catalyseur atteint 300°. A 350°, on obtient environ 35 % de gaz combustibles, à grand pouvoir calorifique ; le résidu,

soit environ 65 % est soumis à la distillation fractionnée et donne 6 % d'essence, passant de 110° à 150°; 9 % d'essence, passant de 150° à 200°; 20 % de liquide, passant de 200° à 250°, soit un total de 75 % de produits, distillant au-dessous de 250°. Quand on élève la température à 450°, on obtient 35 % environ de gaz combustibles, 10 % d'essence, passant au-dessous de 100°; 8 % d'essence, passant de 110° à 150°; 10 % d'essence, passant de 150° à 200°; 20 % d'essence, passant de 200° à 250°, soit un total de 83 % de produits, gaz compris, distillant au-dessous de 250°. On obtient ainsi, dans le premier cas, 24 % de résidu liquide et 17 % dans le second cas; ce liquide peut être repassé sur le charbon activé et fournir à nouveau des produits légers. On obtient ainsi 90 % de produits, distillant au-dessous de 250°. »

Il nous a paru intéressant — étant donnés les résultats précédents, que nous avons indiqués — **d'examiner d'une manière méthodique** la façon dont se comportaient les charbons actifs industriels, au point de vue de la catalyse du gasoil de Roumanie. A cet effet, nous avons étudié, dans la deuxième partie de notre travail, l'influence catalytique du charbon actif en petits grains, fabriqué par la société *l'Acticarbon* et avons entrepris, dans la 3^e partie de notre travail, une étude comparative, entre ce charbon et le charbon actif fabriqué par la société *le Carbone*.

CATALYSES SUR LE CHARBON ACTIF « ACTICARBONE »

A. — *Catalyses du lampant.*

Le lampant employé provient de la première distillation d'un pétrole brut de Moreni-Roumanie. Ses caractéristiques sont les suivantes :

D ₁₅	0,8210
N _{D21}	1,4538
Indice d'iode	4,6
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	30 %
Carbures forméniques	70 %

Les carbures éthyléniques y sont en très faible proportion.

La distillation fournit pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°.....	5 cc.
Jusqu'à 180°	45 cc.
Jusqu'à 220°	77 cc.

Le résidu bout jusqu'à 268°.

1° T. : 500°.

Substance soumise à la catalyse, 200 cc.

Quantité de catalyseur, 50 gr.

Durée de la catalyse : une heure, en moyenne, pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	170 cc.
D ₁₅	0,8072
N _{D21}	1,4501
Indice d'iode	16

Carbures éthyléniques et aromatiques..... 35 %

Carbures forméniques

65 %

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°... 38 cc., soit 32 % du produit primitif.

Jusqu'à 180°... 74 cc., soit 63 % du produit primitif.

Il s'est formé donc de nouveaux produits légers,
dans la proportion de :

27 % du produit primitif distillant avant 150°

18 % du produit primitif distillant avant 180°

Le résidu bout jusqu'à 217°.

Gaz. — Pendant la catalyse, il s'est dégagé 6 litres
de gaz. Il a été analysé :

CO ²	2 %
C ⁿ H ²ⁿ	7,3 %
O ^o	1,1 %
CO	3,2 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	64,5 %
H	21,9 %

Après la catalyse, le poids du catalyseur est augmenté de 21 gr. Par la vapeur d'eau, à 250°, nous avons chassé une petite quantité de gaz et 11 cc. de liquide qu'il avait absorbé.

2° T. : 550°-560°.

Substance soumise à la catalyse, 200 cc.

Durée de la catalyse, 40' pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume 116 cc.

La distillation de ce produit a fourni :

Jusqu'à 150°... 44 cc., soit 22 % du produit primitif.

Jusqu'à 180°... 82 cc., soit 41 % du produit primitif.

Il s'est formé donc de nouveaux produits légers, dans la proportion de 17 % avant 150°.

Gaz. — Pendant la catalyse, il s'est dégagé 34 litres de gaz.

3° T. : 600°-650°.

Substance soumise à la catalyse, 1.000 cc.

Durée de l'opération catalytique, 11 h. 15.

Liquide catalysé :

Volume..... 505 cc.

D₁₅ 0,8617

N_{D21}..... 1,4906

Indice d'iode..... 58

Carbures éthyléniques et aromatiques..... 80 %

Carbures forméniques 20 %

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°... 27,5 cc., soit 13,8 % du produit primitif.

Jusqu'à 180°... 54 cc., soit 27,3 % du produit primitif.

Il s'est formé donc de nouveaux produits légers, dont 8,8 % de plus avant 150°.

L'essence légère totale, distillant avant 150°, a les caractéristiques suivantes :

D ₁₅	0,8227
N _{D20}	1,4462
Indice d'iode.....	79
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	73 %
Carbures forméniques	27 %

Par rectification, elle fournit les fractions suivantes :

	D ₁₅	ND ₁₉
Avant 105°	0,7925	1,4534
105°-120°	0,8143	1,4637
120°-130°	0,8209	1,4678
130°-140°	0,8286	1,4685
140°-150°	0,8301	1,4683

La nitration nous a montré la présence du xylène et du toluène dans les fractions correspondantes 120°-150° et 105°-120° et un essai qualitatif indique la présence des dioléfines. On voit que cette essence est formée d'une assez forte proportion de carbures éthyléniques indiqués par l'indice d'iode et de carbures forméniques accompagnés de carbures cycliques, de nature aromatique.

Essences de lavage du gaz. — Le charbon actif de lavage du gaz a fourni 18 cc. d'hydro-carbures liquides, ayant pour caractéristiques :

D ₁₅ °	0,8433
Indice d'iode	82

Gaz (1). — a) A la sortie du tube à catalyse, avant de passer sur l'absorbeur à charbon actif de lavage. Ils ont la composition suivante (2) :

Prises (3)	CO ² %	C ⁿ H ²ⁿ %	O %	CO %	C ⁿ H ²ⁿ⁺² %	H %
Au bout de 1 h. 10' ..	0,9	7,4	0	1,6	81,7	8,4
Après 3 h. 55'	3,1	28,4	0,9	1,8	53,6	11,3
Après 6 h. 30'	3,6	39,6	1,6	2	39,3	13,9
Après 7 h. 50'	3,3	42,5	1,6	2,2	34,9	15,5
Après 9 h. 55'	5,6	42,3	1,4	2,5	33,6	14,6

b) Retenu par le charbon actif de lavage de l'absorbeur :

CO ²	15 %
C ⁿ H ²	65 %
CO	2,5 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	10 %
H	7,5 %

Il est formé en majeure partie de carbures éthylniques.

Dépôt de charbon. — Pendant la catalyse, il s'est déposé dans le tube réactionnel 61 gr. de charbon.

Ces expériences indiquent que l'action catalytique

1. Presque la moitié de la substance traitée a été transformée en gaz.

2. Les analyses successives du gaz recueilli à la sortie du tube réactionnel montrent l'accroissement progressif du pourcentage des hydrocarbures éthylniques et du CO² et au contraire, la diminution progressive de la quantité d'hydrocarbures forméniques.

3. Le temps est mesuré depuis le commencement de l'opération catalytique.

augmente rapidement avec la température. La température de 500° est la meilleure pour l'obtention d'un bon rendement d'essence qui distille avant 150°.

Avec l'augmentation de la température, ce rendement diminue sensiblement, ainsi que l'indique les chiffres suivants :

FORMATION D'ESSENCE DISTILLANT AVANT 150°

Catalyse à 500°	27	% du produit primitif.
Catalyse à 550°	17	% du produit primitif.
Catalyse à 600°-650°..	8,8	% du produit primitif.

* * *

B. — Catalyses du gasoïl brut.

Nous avons vu que le gasoïl brut distille entre 145° et 350° et que 4,4 % passe à la distillation avant 220°. Il présente les caractéristiques suivantes :

D ₁₅	0,8940
Indice d'iode	7,33
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	39 %
Carbures forméniques	61 %

T. : 500°.

Substance totale soumise à la catalyse, 1.000 cc. ;
0,40.

Quantité de catalyseur, 47 gr.

Nous avons arrêté la marche de la catalyse après chaque portion de 200 cc. de substance traitée et analysé les produits obtenus correspondants.

PREMIÈRE PORTION.

Durée de l'opération catalytique : 46' en moyenne pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé (1) :

Volume.....	175 cc.
D ₁₅	0,8624
N _{D19}	1,4860
Indice d'iode	41
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	50 %
Carbures forméniques	50 %

Le gaz dégagé a été analysé :

CO ²	3,1 %
C ⁿ H ⁿ²	11,8 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	58,4 %
O	1,2 %
CO	4,7 %
H	20,8 %

Après catalyse, le poids du catalyseur a augmenté de 18 gr.

1. La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°.	11 cc., soit 9,6 % du produit primitif.
Jusqu'à 180°.	18 cc., soit 15,8 % du produit primitif.

DEUXIÈME PORTION.

Durée de l'opération catalytique : 50' en moyenne,
pour 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	184 cc.
D ₁₅	0,8692
N _{D20}	1,4893
Indice d'iode.....	35
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	49 %
Carbures forméniques	51 %

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°... 12 cc., soit 10,5 % du produit primitif.

Jusqu'à 180°... 17 cc., soit 15,6 % du produit primitif.

L'analyse du gaz dégagé a donné :

CO ²	3,7 %
C ⁿ H ²ⁿ	12,2 %
O.....	1 %
CO	5,5 %
H	20,8 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	56,8 %

Après catalyse, le poids du catalyseur a augmenté
de 11 gr.

TROISIÈME PORTION.

Durée de l'opération catalytique : 50' pour chaque
100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	189 cc.
D ₁₅	0,8729
ND ₂₀	1,4931
Indice d'iode.....	34
Carbures éthylniques et aromatiques.....	48 %
Carbures forméniques	52 %

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°...	8,5 cc., soit 8 % du produit primitif.
Jusqu'à 180°...	15 cc., soit 14 % du produit primitif.

Le gaz dégagé a été analysé :

CO ²	3 %
C ⁿ H ²ⁿ	13,9 %
O	1 %
CO	4,3 %
H	20,5 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	57,3 %

Après la catalyse, le poids du catalyseur a augmenté de 8 gr.

QUATRIÈME PORTION.

Durée de l'opération catalytique : 49' en moyenne pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	192 cc.
D ₁₅	0,8796
N _{D20}	1,4938
Indice d'iode.....	27
Carbures éthylniques et aromatiques.....	43 %
Carbures forméniques	57 %

La distillation de ce produit a fourni pour chaque 100 cc. :

Jusqu'à 150°... 5 cc., soit 4,8 % du produit primitif.

Jusqu'à 180°... 7,3 cc., soit 7 % du produit primitif.

Après la catalyse, le poids du catalyseur a augmenté de 5 gr.

CINQUIÈME PORTION.

Durée de l'opération catalytique : 42' pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume..... 198 cc.

D₁₅ 0,8799

N_{D20}..... 1,4922

Indice d'iode..... 26

Carbures éthylniques et aromatiques..... 41 %

Carbures forméniques 59 %

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°... 4,6 cc., soit 4,6 % du produit primitif.

Jusqu'à 180°... 6,8 cc., soit 6,8 % du produit primitif.

Après la catalyse, le poids du catalyseur a augmenté d'un gramme.

TABLEAUX RÉSUMATIFS

Catalyse	Volume recueilli	D ₁₅	Indice d'iode	Aromatiques éthylniques	Catalyseur augmente
1	175 cc.	0,8624	41	50 %	18 gr.
2	184 cc.	0,8692	35	49 %	11 gr.
3	189 cc.	0,8729	34	48 %	8 gr.
4	192 cc.	0,8796	27	43 %	5 gr.
5	198 cc.	0,8799	26	41 %	1 gr.

ESSENCE

provenant des diverses opérations précédentes :

	Distille avant 150°	Distille avant 180°
1	9,6 %	15,8 %
2	10,5 %	15,6 %
3	8,0 %	14 %
4	4,8 %	7,0 %
5	4,6 %	6,8 %

On voit que le volume du liquide catalysé recueilli augmente, la proportion de substance qui se transforme en gaz et qui se dépose sur le catalyseur diminuant progressivement. La densité de ce liquide augmente ; par contre, l'indice d'iode ainsi que le pourcentage total en hydrocarbures aromatiques et éthyléniques diminuent.

Le rendement en essence diminue graduellement.

Après peu de temps, l'activité du catalyseur devient sensiblement nulle.

L'essence distillant avant 220°, obtenus de tout ce gas-oil catalysé à 500°, a les caractéristiques suivantes :

D ₁₅	0,8276
N _{D20}	1,4614
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	44 %
Carbures forméniques	56 %

Par rectification, elle fournit les fractions suivantes :

	Densité 15°	$N_{D_{21}}$	Volume en cc.
Point de départ.....	60°		
Avant 100°	0,7206	1,4163	10,5
100°-120°	0,7594	1,4248	12,5
120°-140°	0,7787	1,4363	15
140°-160°	0,8096	1,4506	18
160°-180°	0,8306	1,4623	19
180°-200°	0,8525	1,4756	34
200°-220°	0,8737	1,4875	62
Total.....			171

La nitration nous a relevé la présence du xylène dans la fraction correspondante, et un essai qualitatif nous a montré la présence des dioléfinés.

* * *

T. : 600°-650°.

1. — Gas-oil catalysé sur charbon neuf.

Substance soumise à la catalyse, 1,000 cc. ;

Densité, 15°, 0,8940 ;

Durée de l'opération catalytique, 6 h. 15'.

Liquide catalysé :

Volume.....	640 cc.
D_{15}	0,9086
Indice d'iode.....	83

Remarquons en passant que la densité du liquide catalysé est bien plus élevée que celles du liquide obtenu à 500°.

Il en est de même de l'indice d'iode qui est

presque le double de l'indice d'iode du liquide recueilli de la première portion de 200 cc. de gas-oil, catalysée à 500°.

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc.

Jusqu'à 150°... 14 cc. 2, soit 9,1 % du liquide primitif.

Jusqu'à 180°... 20 cc. , soit 12,8 % du liquide primitif.

Jusqu'à 220°... 30 cc., soit 19,2 % du liquide primitif.

Le résidu bout jusqu'à 336°. La formation de produits condensés liquides a donc été sensiblement nulle, le gas-oil primitif distillant jusqu'à 350°.

L'essence légère totale, distillant avant 150°, a les caractéristiques suivantes :

D_{15} 0,8020

$N_{D_{21}}$ 1,4556

Indice d'iode..... 217

Carbures éthyléniques et aromatiques 75 %

Carbures forméniques 25 %

Par rectification, elle fournit les fractions suivantes :

	D_{15}	$N_{D_{19}}$
Avant 90°	0,7356	1,4260
90° à 100°.....	0,7615	1,4375
100° à 110°	0,7825	1,4468
110° à 120°	0,8036	1,4569
120° à 135°	0,8137	1,4648
135° à 150°	0,8298	1,4701

La nitration nous a montré la présence du xylène et du toluène dans les fractions correspondantes et un essai qualitatif (évaporation d'une portion d'essence dans une capsule de verre sur le bain-marie) indique l'existence des dioléfines.

On voit que la décomposition catalytique du gas-oil brut à 600°-650°, sur l'Acticarbone, donne naissance à des essences légères dans la proportion de :

9,1 % avant 150°
12,8 % avant 180°
19,2 % avant 220°

Elles sont formées de carbures éthyléniques en forte proportion et des carbures forméniques, accompagnés des carbures cycliques, de nature aromatique.

Gaz. — 1° A la sortie du tube à catalyse, avant de passer sur l'absorbeur à charbon actif de lavage, ils ont la composition suivante (1).

Prises	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
1	3,3	42	0,6	2,2	6,4	45,5
2	3,6	38,8	1	2,3	18,3	36

Comme on le voit, ces gaz sont formés à peu près en proportion égale d'hydrocarbures éthyléniques et forméniques.

2° Après le passage sur le charbon actif de lavage, la composition est modifiée ; elle est la suivante (2) :

Prises	CO ₂ %	C _n H _{n+2} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+} %
1. Après 5'	1,2	9,3	0	2,3	40,2	47
2. Après 2 h. 5' ..	2,2	14,9	1,4	3,6	33,6	44,3
3. Après 4 h. 5' ..	3,5	40,2	1,4	2,7	15,4	36,8

1. La première prise a été faite deux heures après le commencement de l'opération catalytique, la deuxième suit à deux heures après la première.

2. Le temps est mesuré depuis le commencement de l'opération catalytique.

Ceci nous montre encore une fois que le charbon actif retient de préférence les carbures éthyléniques ; mais, au bout d'un certain temps, lorsque le charbon en est saturé, la composition redevient normale et sensiblement identique à celle du gaz d'avant lavage.

Après le passage sur le charbon actif de lavage (1), le gaz non absorbé a été mesuré dans un compteur ; le compteur a enregistré 185 litres.

II. — *Gas-oïl catalysé sur charbon usagé* (2).

Substance soumise à la catalyse, 1.000 cc. ; densité 0,8940.

Durée de l'opération catalytique : 5 h. 10'.

Liquide catalysé :

Volume	780 cc.
D ₁₅	0,8979
Indice d'iode	90

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150° : 9,1 cc. soit : 7,63 % du liquide primitif

— 180° : 15 cc. soit : 11,7 % —

— 220° : 24 cc. soit : 19 % —

1. Nous avons employé trois absorbeurs en série :

Le premier, chargé de 74 gr. a absorbé 28 gr. soit 38 % de son poids.

Le deuxième, chargé de 28 gr. a absorbé 9 gr. soit 32 % de son poids.

Le troisième, chargé de 160 gr. a absorbé 41 gr. soit 22 % de son poids.

2. C'est l'acticarboné qui a servi la catalyse précédente.

Le résidu bout jusqu'à 342°.

L'essence légère totale, distillant avant 150°, a les caractéristiques suivantes :

D ₁₅	0,7830
N _{D22}	1,4447
Indice d'iode	243
Carbures éthyléniques et aromatiques	76 %
Carbures forméniques	24 %

Par rectification, elle fournit les fractions suivantes :

	D ₁₅	N _{D21}
Avant 100°	0,7315	1,4212
100° à 120°	0,7685	1,4388
120° à 135°	0,8003	1,4517
135° à 150°	0,8169	1,4600

La nitration nous a relevé la présence du xylène et du toluène dans les fractions correspondantes et un essai qualitatif, nous a montré l'existence des dioléfines.

On voit que la décomposition catalytique du gas-oil brut, à 600°-650° sur l'acticarbone usagé, donne naissance à des essences légères, dans une proportion un peu moindre que sur l'acticarbone neuf, savoir :

7,63 %	avant 150°
11,7 %	— 180°
19 %	— 220°

Elles sont formées de carbures éthyléniques en forte proportion et de carbures forméniques,

accompagnés de carbures cycliques de nature aromatique. La densité plus faible et l'indice de réfraction moins élevé indiquent une plus faible proportion d'aromatiques que dans le cas précédent ; l'indice d'iode 243 montre en effet que la quantité d'hydrocarbures éthyléniques est plus élevée.

Hydrocarbures liquides retenus par le charbon de lavage (1).

	1 ^{er} absorbeur	2 ^e absorbeur	3 ^e absorbeur
Quantité	17 cc.	7 cc.	négligeable
D ₁₅	0,8007	0,7415	
N _{D23}	1,4518	1,4197	

Ces hydrocarbures sont incolores, très volatils et d'une odeur très forte. Ils distillent entre 45° et 110°.

Gaz. — 1^o A la sortie du tube à catalyse, avant de passer sur l'absorbeur à charbon actif de lavage ; ils ont la composition suivante :

Prises (2)	CO ₂	C _n H _{2n}	O	CO	H	C _n H _{2n+2}
1.	6	48,6	1	3,3	11,2	29,8
2.	6,5	45,4	1,2	2,9	12,5	31,5
3.	4,6	44	1,5	2,8	14,4	32,7

Comme on le voit, ce gaz garde une composition

1. Les trois absorbeurs — dont l'activité d'absorption a été diminuée à cause de l'absorption pendant la catalyse précédente — ont absorbé : le premier, 7 gr. soit 9,4 % de son poids ; le deuxième, 2 gr. soit 7,15 % de son poids ; le troisième, 7 gr. soit 4,38 % de son poids.

2. Les prises de gaz se suivent à deux heures d'intervalle.

presque constante, après avoir atteint un pourcentage plus élevé en éthyléniques et moins grand en paraffiniques.

2° Après le passage sur le charbon actif de lavage, la composition est modifiée ; elle est la suivante :

Prises (1)	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
1.	4	39	1,5	2	18	35,5
2.	5,3	49,4	1	3,1	13	28,2
3.	4,5	49,7	1,1	2,5	11	31,2

Ceci nous montre que vers la fin de la catalyse, il y a plus d'éthyléniques dans ces gaz, que dans ceux recueillis à la sortie du tube à catalyse. Cela s'explique par le fait que le charbon de lavage des absorbeurs étant complètement saturé, non seulement il ne peut plus influencer sur le gaz qui passe, mais au contraire, c'est le courant formé par celui-ci, qui entraîne une quantité d'hydrocarbures éthyléniques, emmagasinés préalablement dans les absorbeurs.

3° Retenu par le charbon actif de lavage (2).

Absorbeur	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
1.	19,2	63,3	0	5,5	12
2.	15,2	76,8	0	2,2	5,8
3.	12,2	83,9	0	1,4	2,5

A la suite de l'absorption sélective du charbon actif de lavage, ce gaz est enrichi en CO² et beau-

1. Les prises de gaz après lavage ont été faites pratiquement en même temps que les prises d'avant lavage.

2. Voir p. 20 la constatation que le charbon de lavage — avant la saturation retient de préférence les hydrocarbures éthyléniques.

coup enrichi en hydrocarbures éthyléniques. Comme conséquence, les hydrocarbures paraffiniques se trouvent en faible proportion ; il n'existe que des traces, ou même pas du tout, d'hydrogène et du CO.

Il y a plus d'éthyléniques dans le troisième absorbeur, moins dans le deuxième et encore moins dans le premier. On peut expliquer ainsi cette observation :

Lorsque le premier absorbeur est complètement saturé, le courant gazeux qui le traverse emporte une quantité d'hydrocarbures éthyléniques qui y étaient déjà retenus ; ceux-ci seront absorbés par le deuxième absorbeur, dont l'activité se manifeste encore ; le deuxième absorbeur retiendra une plus grande quantité d'hydrocarbures éthyléniques parce que le gaz qui le traverse en contient plus qu'il n'en contenait avant. De même, s'explique l'accroissement du pourcentage des éthyléniques dans le troisième absorbeur, étant traversé par un courant encore plus riche en hydrocarbures non saturés, à partir du moment où les absorbeurs précédents sont complètement saturés. L'augmentation progressive du pourcentage des éthyléniques attire la diminution progressive du pourcentage de l'hydrogène et les hydrocarbures forméniques.

Après le passage sur le charbon actif de lavage, le gaz non absorbé a été mesuré dans un compteur. Le compteur a enregistré 155 litres, tandis que sur le catalyseur neuf le gasoil avait fourni 185 litres de gaz.

III. — *Catalyse du résidu de la première opération.*

Après l'enlèvement des essences de catalyse jusqu'à 150°, dans le liquide catalysé, obtenu de la première opération de transformation du gasoïl sur l'acticarbone, le résidu de la distillation a été catalysé sur l'acticarbone neuf.

Substance soumise à la catalyse, 380 cc.,
D₁₅ : 0,9299.

Durée de l'opération catalytique, 6 h.

Liquide catalysé :

Volume	232 cc.
D ₁₅	0,9514
Indice d'iode	141

La distillation de ce produit a fourni, avant 150°, 29 cmc. soit 7,1 % du liquide primitif. Les caractéristiques de cette fraction légère sont les suivantes :

D ₁₅	0,8437
N _{D19}	1,4816
Indice d'iode	241
Carbures éthyléniques et aromatiques ..	86 %
Carbures forméniques	14 %

Par rectification, on obtient les fractions suivantes :

	Densité à 15°	N _{D22}
Avant 115°	0,8039	1,4599
115°-135°	0,8442	1,4788
135°-150°	0,8608	1,4886

La nitration nous a relevé la présence du xylène et du toluène dans les fractions correspondantes et un essai qualitatif nous a montré l'existence des dioléfines.

On voit que la décomposition catalytique du résidu de la première opération sur l'acticarbone neuf donne naissance à des essences légères dans la proportion de 7,1 % avant 150°, un peu inférieure à la première catalyse qui donnait 9,1 %. Ainsi que l'indique l'indice d'iode, elles sont formées de carbures éthyléniques en forte proportion.

Gaz. — 1° A la sortie du tube à catalyse, avant de passer sur l'absorbeur à charbon actif de lavage ; ils ont la composition suivante :

Prises	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
1. Après 40' (1)....	1,9	13,4	0,4	1,5	41,8	41
2. Après 4 h.	4,8	31,1	0,5	2,2	22,3	39,1
3. Après 5 h.	2,2	25,2	1,2	2,4	27	42

Ce gaz est riche en hydrocarbures forméniques et en hydrogène ; mais, celui-ci a la tendance de diminuer, alors que le pourcentage en hydrocarbures éthyléniques augmente.

2° Après le passage sur le charbon actif de lavage, la composition est modifiée ; elle est la suivante :

Prises (2)	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
1.	1,6	2,3	0	1,6	56,5	38
2.	3,1	8,7	0	3,3	31,7	53,2
3.	2	16,4	1,2	2,4	30,2	47,8

1. Le temps est mesuré depuis le commencement de l'opération catalytique.

2. Les prises de gaz après lavage ont été faites pratiquement en même temps que les prises de gaz d'avant lavage.

Ceci nous montre encore une fois que le charbon actif retient de préférence les carbures éthyléniques; mais le pouvoir absorbant du charbon de lavage diminuant, à cause de sa saturation progressive, le pourcentage des forméniques et surtout de l'hydrogène diminue, alors que le pourcentage des éthyléniques augmente.

3^o Retenu par le charbon actif de lavage.

Absorbéur	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
1.	6,6	80,3	1,2	1,1	10,8
2.	4,2	59,1	0	3,7	33
3.	4	41	2,5	5,8	46,7

A la suite de l'absorption sélective du charbon actif de lavage, ce gaz est enrichi en CO² et en hydrocarbures éthyléniques. Il y a plus de CO² et de CⁿH²ⁿ dans le premier absorbéur; moins dans le deuxième et encore moins dans le troisième.

IV — *Catalyse du résidu de la II^e opération*

Après l'enlèvement de l'essence jusqu'à 150°, dans le liquide catalysé, obtenu de la transformation du gasoil sur du charbon usagé (décrite page 46 à 51) le résidu de la distillation a été catalysé également sur le charbon usagé (1).

Substance soumise à la catalyse 610 cc. D₁₅ : 0,9117
Durée de l'opération catalytique ... 10 h. 17'

1. Celui employé à la catalyse précédente.

Liquide catalysé :

Volume	442 cc.
D ₁₅	0,9318

La distillation de ce produit a fourni, avant 150°, 54,5 cc, soit 8,93 % du produit primitif.

Les caractéristiques de cette fraction légère sont les suivantes :

D ₁₅	0,8190
N _{D20}	1,4673
Indice d'iode	279
Carbures éthyléniques et aromatiques ..	79 %
Carbures forméniques	21 %

Par rectification, on obtient les fractions suivantes :

	<u>D₁₅</u>	<u>N_{D21}</u>
Avant 100°	0,7620	1,4401
100°-120°	0,8210	1,4662
120°-135°	0,8401	1,4757
135°-150°	0,8504	1,4815

La nitration a relevé la présence du xylène et du toluène dans les fractions correspondantes. En outre, on y trouve des dioléfinés et des carbures éthyléniques en forte proportion et des carbures forméniques.

Gaz. — Les gaz présentent les mêmes particularités que dans les trois cas précédents.

1° Avant de passer sur l'absorbant à charbon actif de lavage ; ils ont la composition suivante :

Prises (1)	CO ₂	C _n H _{2n}	O	CO	H	C _n H _{2n+2}
	%	%	%	%	%	%
1. Après 50'	3,3	36,1	0,3	2,3	18,7	39,3
2. Après 2 h. 5' . . .	3,2	41,7	0,9	4,3	14,2	35,7
3. Après 4 h.	3,6	38,8	0,7	2,5	16,1	38,3
4. Après 5 h. 50' . .	3,8	36,5	1,6	3,2	16,2	38,7
5. Après 7 h. 40' ..	4,1	34,1	1,3	3	16,3	41,2

Ils contiennent des proportions à peu près égales d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques.

2° Après le passage sur le charbon actif de lavage, la composition est la suivante :

Prises (2)	CO ₂	C _n H _{2n}	O	CO	H	C _n H _{2n+2}
	%	%	%	%	%	%
1.	0,5	3,2	0	1,7	31,2	63,4
2.	1,5	12,6	1,8	1,6	27,2	56,3
3.	3,1	26,6	1,6	3,1	19,8	45,8
4.	2	25	1,6	3	18,2	50,1
5.	2,4	27	1,2	3,7	17,5	48,2

Les carbures éthyléniques sont retenus tout d'abord ; puis, lorsque le charbon en est saturé, ils sont déplacés par le gaz non lavé.

3° L'analyse du gaz retenu par le charbon actif de lavage a donné :

Absorbéur	CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H	C _n H _{2n+2}
	%	%	%	%	%
1.	7,8	85,2	0,3	0	7
2.	5,4	85	0,5	0,3	8,8
3.	5,5	64,2	1,7	2,3	26,8

Elle montre la richesse en carbures éthyléniques.

1. Le temps est mesuré depuis le commencement de l'opération.

2. Les prises de gaz après lavage ont été faites pratiquement en même temps que les prises de gaz d'avant lavage.

Après le passage sur le charbon actif de lavage, le gaz non-absorbé a été mesuré dans un compteur ; le compteur a enregistré 78, 5 litres.

Rendements (1).

Dénomination	Durée moyenne pour la catalyse de 100 cc.	Substance à traiter		Liquide catalysé %	Dépôt de charbon et gaz %
		Vol. cc.	D ₁₅		
Gasoil catalysé sur acticarbonne neuf. (1 ^{re} opération.).....	37'5	1.000	0,8940	65,27	26,01
Gasoil catalysé sur charbon usagé (2 ^e opération.).....	31'	1.000	0,8940	78,16	20,05
Résidu de la 1 ^{re} opération (charbon neuf)	95'	380	0,9299	62,46	26,23
Résidu de la 2 ^e opération (charbon usagé)	100'	610	0,9117	74,06	16,59

Produits légers qui distillent avant 150°.

Catalyse du gasoil sur charbon actif (1 ^{re} expérience).	9,1 %
Catalyse du gasoil sur charbon usagé (2 ^e expérience)..	7,63 %
Catalyse du résidu de la première expérience.....	7,1 %
Catalyse du résidu de la deuxième expérience.....	8,93 %

La catalyse du gas oil sur charbon usagé est moins accentuée que sur le charbon neuf. Elle donne moins de gaz et moins de produits légers. La température ainsi que la durée de l'opération catalytique étant pratiquement les mêmes, on voit que l'activité diminue avec le vieillissement du catalyseur.

1. Les rendements sont rapportés au poids de la substance traitée. La différence jusqu'à 100 % sont les hydrocarbures absorbés par le charbon de lavage.

Rendement d'hydrocarbures aromatiques et éthyléniques dans les essences.

L'essence provenant de la catalyse du gas-oïl brut sur l'acticarbone neuf a les densités et les indices de ces fractions plus grands que l'essence obtenue de la catalyse du gasoïl sur l'acticarbone usagé.

Fractions	Acticarbone neuf		Acticarbone usagé	
	D_{15}	$N_{D_{19}}$	D_{15}	$N_{D_{21}}$
120°-135°.....	0,8137	1,4648	0,8003	1,4517
135°-150°.....	0,8298	1,4701	0,8169	1,4600

L'indice d'iode dans l'essence totale qui distille jusqu'à 150° est 217 dans le premier cas contre 243 dans le deuxième. Une plus grande densité et un indice de réfraction plus élevé dans l'essence provenant de la catalyse du gas-oïl sur l'acticarbone neuf ne peut donc être dus qu'à une proportion plus forte d'hydrocarbures aromatiques qu'elle contient.

Ainsi : plus l'action de l'acticarbone est intense (acticarbone neuf) plus l'essence de catalyse contient des hydrocarbures aromatiques.

L'essence provenant de la catalyse sur le charbon neuf, du résidu de la première distillation (D_{15} : 0,9299) a des densités et des indices de réfraction plus grands que ceux de l'essence obtenue par la

1. Le pourcentage des produits légers est rapporté au volume de la substance primitive.

catalyse du résidu de la deuxième opération (D_{15} : 0.9117).

Fractions	Résidu 1 ^{re} transf.	
	D_{15}	$N_{D_{22}}$
115°-135°.....	0,8442	1,4788
135°-150°.....	0,8608	1,4886

Fractions	Résidu 2 ^e transf.	
	D_{15}	$N_{D_{21}}$
120°-135°.....	0,8401	1,4757
135°-150°.....	0,8504	1,4815

L'indice d'iode est 241 pour la première contre 279 pour la deuxième essence ; donc une plus grande densité et un plus grand indice de réfraction ne peuvent être dus en ce cas qu'à une plus forte proportion d'hydrocarbures aromatiques dans l'essence fournie par le résidu de la première opération. A première vue, nous serions amenés à croire que les produits à transformer, de densité plus forte, donneront une essence plus riche en hydrocarbures aromatiques. Il n'en est rien. Cette constatation est seulement la conséquence d'une plus forte transformation subie par le premier résidu catalysé sur l'acticarbone neuf (la destruction — dépôt de charbon et gaz — étant de 26,23 % de la substance traitée). Le deuxième résidu a subi une transformation moindre, la destruction — dépôt de charbon et gaz — étant de 16,59 % de la substance traitée.

D'ailleurs, nous avons effectué une étude quantitative dont les conclusions s'appliquent aussi pour les cas ci-dessus :

Sur 50 grammes de catalyseur, nous avons catalysé la septième fraction de gas-oïl (voir constantes pages 14).

Entre 700°-720°, nous avons traité 3.665 cc. pendant quinze heures 30 m. ; nous avons obtenu 1.810 cc. de liquide catalysé et 1191 litres de gaz. Le produit catalysé nous a fourni 220 cc. d'essence, qui distille avant 150°.

Cette essence (1)(D₁₆° : 0,8549) traitée par l'acide sulfurique 66° Bé a perdu 48,6 % de son poids ; c'est la proportion des hydrocarbures non saturés qu'elle contient ; le reste a été fractionné par une distillation Engler jusqu'à 150°.

	cc.	D ₁₅
Avant 95°.....	28,5	0,8774
95°-120°.....	19,8	0,8734
120°-150°.....	6,5	0,8699

Le résidu de distillation a été abandonné.

La nitration de ces fractions qui s'effectue intégralement (les densités nous indiquent qu'il s'agit de Benzine, Toluène et Xylène parfaitement purs) et le calcul qui en est suivi nous ont donné les proportions suivantes de Benzine, Toluène et Xylène dans l'essence primitive.

Benzine	21,04 %
Toluène	14,55 %
Xylène	4,76 %
Total	40,35 %

1. Nous avons traité 139 cc. d'essence.

Après enlèvement de l'essence jusqu'à 150°, dans le liquide catalysé, obtenu de la transformation de la septième fraction de gasoil, le résidu de distillation (produit plus lourd que la septième fraction) a été également catalysé sur 50 gr. de charbon et toujours entre 700°-720°.

Nous avons traité 1.590 cc. de résidu pendant 6 h. 35 m.

Nous avons obtenu 1.238 cc. de liquide catalysé et 224 litres de gaz; le produit catalysé nous a fourni 51 cc. d'essence qui distille avant 150°. Cette essence (D_{15}° : 0,8716), traitée par l'acide sulfurique 66° Bé, a perdu 58,5 % de son poids.

C'est la proportion des hydrocarbures non saturés qu'elle contient. Le reste a été fractionné par une distillation Engler jusqu'à 150°.

	cc.	D_{15}°
Avant 95°.....	23	0,8766
95°-120°.....	13,3	0,8734
120°-150°.....	6,5	0,8702

Le résidu de distillation a été abandonné.

La nitration de ces fractions qui s'effectue intégralement (les densités nous indiquent qu'il s'agit de Benzine, Toluène et Xylène purs) et le calcul qui en est suivi nous ont donné les proportions suivantes de Benzine, Toluène et Xylène dans l'essence primitive :

Benzine	18,04 %
Toluène	5,63 %
Xylène	7,30 %
Total	<u>30,97 %</u>

On voit donc que : bien que l'essence fournie par le résidu soit plus lourde que celle fournie par la substance d'où il dérive, les aromatiques s'y trouvent en quantité moindre. La densité plus grande de l'essence obtenue par la catalyse du résidu provient seulement d'un pourcentage beaucoup plus élevé d'hydrocarbures non saturés.

Cette étude prouve donc ce que nous avons déjà annoncé, à savoir qu'une plus grande proportion d'hydrocarbures aromatiques est la conséquence normale d'une plus forte destruction de la substance traitée.

CATALYSES DES FRACTIONS DE GASOIL

1) T : 500°

TROISIÈME FRACTION.

La distillation donne pour 100 cc.

Jusqu'à 150°	0 cc.
Jusqu'à 180°	3,6 cc.
Jusqu'à 180°	24 cc.

Le résidu bout jusqu'à 296°.

D ₁₅	0,8608
N _{D20}	1,4771
Indice d'iode.....	5,93
Carbures éthyléniques et aromatiques	33 %
Carbures forméniques	67 %

Liquide catalysé :

100 cc. de gasoïl traité ont fourni 68 cc. de liquide dont les constantes sont :

D_{15}	0,8499
$N_{D_{21}}$	1,4806
Indice d'iode.....	27

La distillation de ce produit a fourni :

Jusqu'à 150°	12,5 cc.
Jusqu'à 180°	24,6 cc.
Jusqu'à 220°	46 cc.

Il s'est formé donc de nouveaux produits légers dans la proportion de :

12,5 % du produit primitif avant 150°	
21 %	— 180°
22 %	— 220°

HUITIÈME FRACTION.

Elle distille entre 264° et 332°.

D_{15}	0,8970
$N_{D_{21}}$	1,4982
Indice d'iode.....	7,37
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	37 %
Carbures forméniques	63 %

Liquide catalysé :

100 cc. de gasoïl traité ont fourni 76 cc. de liquide dont les constantes sont :

D_{15}	0,8676
$N_{D_{21}}$	1,4866
Indice d'iode.....	35

La distillation de ce produit nous a fourni :

Jusqu'à 150°	6,7 cc.
Jusqu'à 180°	10 cc.
Jusqu'à 220°	15,5 cc.

On voit que la catalyse donne naissance à des produits légers dans la proportion de :

6,7 % du produit primitif avant	150°
10 %	— 180°
15,5 %	— 220°

QUATORZIÈME FRACTION.

Elle distille entre 305° et 404°.

D ₁₅	0,9294
N _{D21}	1,5156
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	45 %
Carbures forméniques	55 %

Liquide catalysé :

100 cc. de gasoil ont fourni 74 cc. de liquide catalysé dont les constantes sont :

D ₁₅	0,8959
N _{D21}	1,5018
Indice d'iode.....	39

La distillation de ce produit nous a fourni :

Jusqu'à 150°	4 cc.
Jusqu'à 180°	8,3 cc.
Jusqu'à 220°	12 cc.

On voit donc que la catalyse donne naissance à des produits légers dans la proportion de :

4 %	du produit primitif avant	150°
8,3 %	—	180°
12 %	—	220°

Ces quelques catalyses effectuées sur l'acticarbone à 500° nous renseignent que le meilleur rendement d'essence est fourni par la troisième fraction : il diminue progressivement dans les fractions suivantes de densité croissante et de teneur en hydrocarbures aromatiques plus élevée.

2) T : 610°-650°.

Nous avons catalysé, sur l'acticarbone, entre 610°-650°, la 2^e, 5^e, 8^e, 11^e et 14^e fraction de gas-oïl (1).

Mode opératoire. — Le tube réactionnel, long de 60 cc. et chargé de 30 gr. de catalyseur a été monté dans un four électrique avec lequel on peut avoir la température désirée ; la température a été enregistrée par un pyromètre, dont la canne introduite au milieu du four, se trouvait à l'extérieur du tube réactionnel.

DEUXIÈME FRACTION.

La distillation donne :

Jusqu'à 150°	1,5 %
Jusqu'à 180°	8 %
Jusqu'à 220°	37 %

1. Les caractéristiques des fractions sont données dans les tableaux de la page 14-16.

Le résidu bout jusqu'à 291°.

Température pendant la catalyse, 640°-650°.

Substance à catalyser, 300 cc.

Durée de la catalyse, 20' pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	194 cc.
D ₁₅	0,8810
N _{D21}	1,4954
Indice d'iode.....	70
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	55 %
Carbures forméniques	45 %

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc. :

Jusqu'à 150°... 32 cc., soit 20,7 % du produit primitif.

Jusqu'à 180°... 32,7 cc., soit 33,7 % du produit primitif.

Jusqu'à 220°... 81,6 cc., soit 52,8 % du produit primitif.

Le résidu bout jusqu'à 252°.

La catalyse donne naissance à des produits légers dans la proportion de :

19,2 %	du produit primitif, avant 150°
25,7 %	— 180°
15,8 %	— 220°

La partie légère, qui distille avant 180° a été fractionnée ; les fractions ont été analysées :

Fractions	D ₁₅	N _{D25}	Indice d'iode
70°-100°.....	0,7520	1,4213	164
100°-110°.....	0,7691	1,4303	138
110°-120°.....	0,7743	1,4362	125
120°-130°.....	0,7857	1,4413	109
130°-140°.....	0,7965	1,4464	100
140°-150°.....	0,8086	1,4531	82
150°-160°.....	0,8195	1,4591	69
160°-170°.....	0,8302	1,4650	61
170°-180°.....	0,8408	1,4713	49

D'après la différence entre les indices d'iode du produit primitif et du produit catalysé, nous voyons qu'il s'est formé une grande quantité d'hydrocarbures éthyléniques qui va d'ailleurs en décroissant dans les essences formées avec la température de la distillation.

Hydrocarbures liquides retenus par le charbon actif de lavage :

Volume.....	8 cc.
D ₁₅	0,7422
N _{D19}	1,4236

Ce liquide est incolore, très volatil et d'une odeur forte ; il distille entre 45° et 110°.

Gaz. — 1° A la sortie du tube réactionnel (1), avant de passer sur l'absorbeur à charbon actif de lavage ; ils ont la composition suivante :

	1 ^{re} prise %	2 ^e prise %	3 ^e prise %
CO ²	2,4	2,9	3
C ⁿ H ²ⁿ	16,1	23,2	29,8
O	0,5	1,5	1,2
CO	2,2	2,5	2,7
H	24,9	25	15,6
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	53,9	44,9	47,7

Ceci nous montre que le pourcentage en éthyléniques augmente, alors que la quantité d'hydrogène et d'hydrocarbures forméniques diminue continuellement.

1. Une prise a été faite dans l'intervalle de la catalyse de chaque 100 cc.

2^o Retenu dans l'absorbeur à charbon actif de lavage (1).

CO ²	6,2 %
C ⁿ H ²ⁿ	61,9 %
CO	1 %
H	0 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	30,9 %

Après le passage sur le charbon actif de lavage, le gaz non absorbé était dirigé dans un compteur ; le compteur a enregistré 53,5 litres de gaz.

RENDEMENTS (2)

Produit liquide catalysé	170,91 gr.	soit	66,78 %
Hydrocarbures retenus par le charbon de lavage	26 gr.	—	10,7 %
Charbon déposé dans le tube à catalyse	12 gr.	—	4,68 %
Gaz par différence	47,02 gr.	—	18,37 %

CINQUIÈME FRACTION.

La distillation de cette fraction débute à 213^o et donne jusqu'à 220^o, 3,6 %.

Le résidu bout jusqu'à 306^o.

Température pendant la catalyse : 640^o-650^o.

Substance à catalyser, 300 cc.

Durée de la catalyse, 20' à 26' pour chaque 100 cc.

1. A cause de l'absorption des carbures liquides et gazeux, le charbon de lavage a augmenté son poids de 26 gr.

2. Les rendements sont rapportés au poids de la substance traitée.

Liquide catalysé :

Volume	202 cc.
D ₁₅	0,890
N _{D19}	1,5082
Indice d'iode.....	77
Carbures éthyléniques et aromatiques.....	67 %
Carbures forméniques	33 %

La distillation de ce produit a fourni pour 100 cc :

Jusqu'à 150°... 12 cc., soit 8 % du produit primitif.
Jusqu'à 180°... 23,2 cc., soit 15,5 % du produit primitif.
Jusqu'à 220°... 40 cc., soit 40 % du produit primitif.

Le résidu bout jusqu'à 279°.

La catalyse donne donc naissance à des produits légers dans la proportion de :

8 % du produit primitif, avant 150°	
15,5 %	180°
36,4 %	220°

Par rectification, la partie légère, qui distille avant 180°, nous a fourni les fractions suivantes :

Fractions	D ₁₅	N _{D27}	Indice d'iode
75°-100°	0,7525	1,4215	176
100°-110°	0,7700	1,4308	149
110°-120°	0,7775	1,4366	139
120°-130°	0,7918	1,4445	129
130°-140°	0,8050	1,4512	115
140°-150°	0,8169	1,4594	105
150°-160°	0,8270	1,4641	97
160°-170°	0,8391	1,4697	83
170°-180°	0,8498	1,4766	75

D'après la différence entre les indices d'iode du

produit primitif et du produit catalysé, nous voyons qu'il s'est formé une importante quantité d'hydrocarbures éthyléniques qui va d'ailleurs en décroissant dans les essences formées avec la température de distillation.

Essence de lavage du gaz. — Le charbon actif de lavage du gaz a fourni 6,5 cc. d'essence, ayant pour caractéristiques :

D ₁₅	0,7684
N _{D20}	1,4292
Indice d'iode	134

Cette essence est incolore, très volatile et d'une odeur forte ; elle distille entre 45° et 110°.

Gaz. — 1° A la sortie du tube réactionnel (1), avant de passer sur l'absorbeur à charbon actif de lavage ; ils ont la composition suivante :

	1 ^{re} prise %	2 ^e prise %	3 ^e prise %
CO ²	3	2,6	4,4
C ⁿ H ²ⁿ	16,2	23	35,1
O	1,6	1,3	1,3
CO	2,3	2,4	2,4
H	24,7	22,4	18,8
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	52,2	48,3	37

Le pourcentage en éthyléniques augmente, alors que la proportion de l'hydrogène et des hydrocarbures forméniques diminue continuellement.

1. La même observation qu'à la page 66.

2° Retenu par le charbon actif de lavage (1) :

CO ²	8,3 %
C ⁿ H ²ⁿ	61,6 %
CO	0 %
C ⁿ H ⁿ⁺²	28,7 %
H	1,4 %

Après le passage sur le charbon actif de lavage le gaz non absorbé était dirigé dans un compteur ; le compteur a enregistré 48 litres.

RENDEMENTS (2)

Liquide catalysé.....	179,78 gr.	soit	68,21 %
Hydrocarbures dans le charbon de lavage.....	23 gr.	—	8,73 %
Charbon déposé dans le tube réactionnel.....	14 gr.	—	5,34 %
Gaz par différence.....	46,8 gr.	—	17,72 %

HUITIÈME FRACTION.

Elle distille entre 266° et 332°.

Température pendant la catalyse, 640°-650°.

Substance à catalyser, 300 cc.

Durée de la catalyse : 22' à 25' pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	188 cc.
D ₁₅	0,9111
N _{D23}	1,5214
Indice d'iode.....	59

Carbures éthyléniques et aromatiques..... 70 %

Carbures forméniques

1. A cause de l'absorption des hydrocarbures, le charbon de lavage a augmenté son poids de 23 gr.

2. Les rendements sont rapportés au poids de la substance traitée.

La distillation de ce produit nous montre que l'opération catalytique a donné naissance à des produits légers dans la proportion de :

10,5 % du produit primitif, avant 150°		
16,5 %	—	180°
25 %	—	220°

La partie légère, qui distille avant 180° a été rectifiée ; elle nous a donné les fractions suivantes :

Fractions	D_{15}	$N_{D_{28}}$	Indice d'iode
75°-100°.....	0,7532	1,4234	193
100°-110°.....	0,7729	1,4341	161
110°-120°.....	0,7872	1,4410	153
120°-130°.....	0,7998	1,4485	147
130°-140°.....	0,8109	1,4547	141
140°-150°.....	0,8228	1,4611	127
150°-160°.....	0,8330	1,4666	114
160°-170°.....	0,8414	1,4721	96
170°-180°.....	0,8512	1,4783	85

D'après la différence entre les indices d'iode du produit primitif et du produit catalysé, nous voyons qu'il s'est formé une importante quantité d'hydrocarbures éthyléniques qui va d'ailleurs en décroissant dans les essences formées avec la température de distillation.

Essence de lavage du gaz. — Le charbon actif de lavage du gaz a fourni 8 cc. d'essence absorbée, ayant pour caractéristiques :

D_{15}	0,7540
$N_{D_{23}}$	1,4244
Indice d'iode.....	177

Elle est incolore, très volatile et a une odeur forte ; elle distille entre 44° et 104°.

Gaz. — 1° A la sortie du tube réactionnel (1), avant de passer sur l'absorbeur ; ils ont la constitution suivante :

	1 ^{re} prise %	2 ^e prise %	3 ^e prise %
CO ²	2,4	3,8	3,1
C ⁿ H ²ⁿ	13,4	30,9	33,4
O	0,9	1,1	1,2
CO	2,4	3,2	2,7
H	32,1	21,6	18,6
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	48,8	39,4	41

Ceci nous montre encore une fois que le pourcentage en éthyléniques augmente, alors que la proportion en hydrogène et forméniques diminue continuellement.

2° Retenu dans l'absorbeur à charbon de lavage :

CO ²	9,2 %
C ⁿ H ²ⁿ	72,7 %
CO	0,3 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	16,9 %
H	0,9 %

Après le passage sur le charbon actif de lavage, le gaz non-absorbé était dirigé dans un compteur ; le compteur a enregistré 53,3 litres.

1. Une prise a été faite dans l'intervalle de catalyse de chaque 100 cc.

RENDEMENTS (1)

Liquide catalysé	171,13 gr.	soit	63,65 %
Hydrocarbures dans le charbon de lavage.....	23 gr.	—	8,55 %
Charbon déposé dans le tube à catalyse.....	18 gr.	—	6,69 %
Gaz par différence.....	56,8 gr.	—	21,11 %

ONZIÈME FRACTION.

Elle distille entre 293 et 366°.

Température pendant la catalyse, 630°-650°.

Substance à catalyser, 900 cc.

Durée de la catalyse, 20' pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	725 cc.
D ₁₅	0,9128
N _{D23}	1,5165
Indice d'iode.....	54

Carbures éthyléniques et aromatiques..... 57 %

Carbures forméniques 43 %

La distillation de ce produit nous montre que la catalyse a donné naissance à des produits légers dans la proportion de :

4,5 % du produit primitif, avant 150°	
6,5 %	— 180°
9,1 %	— 220°

Par rectification, la partie légère qui distille avant 180° a donné les fractions suivantes :

1. Les rendements sont rapportés au poids de la substance traitée.

	<u>D₁₅</u>	<u>N_{D₂₀}</u>	<u>Indice d'iode</u>
77°-100°	0,7492	1,4253	233
100°-110°	0,7606	1,4323	222
110°-120°	0,7705	1,4363	212
120°-130°	0,7857	1,4429	205
130°-140°	0,7950	1,4473	195
140°-150°	0,8054	1,4532	182
150°-160°	0,8147	1,4591	178
170°-180°	0,8357	1,4707	158

On voit que les essences contiennent une importante quantité d'hydrocarbures éthyliques qui va d'ailleurs en décroissant dans les fractions qui distillent entre limites de température plus élevées.

Essence de lavage du gaz. — Le charbon actif de lavage du gaz a fourni 16,5 cc. d'essence, ayant pour caractéristiques :

D ₁₅	0,7206
N _{D₂₀}	1,4121
Indice d'iode	222

Elle distille entre 40° et 112°.

Gaz. — 1° A la sortie du tube réactionnel (1), avant de passer sur l'absorbant à charbon de lavage ; ils ont la composition suivante :

	1 ^{re} prise %	2 ^{de} prise %	3 ^e prise %	4 ^e prise %
CO ²	5	6,1	4,5	3,5
C ⁿ H ²ⁿ	17,5	31,1	45,2	45,3
O	0,7	1,2	1,6	1
CO	2,3	2,8	3,4	3,7
H	27,8	19	13	13
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	46,7	39,8	31,3	34,5

1. Les prises ont été faites d'heure en heure.

Le pourcentage en éthyléniques augmente ; la proportion en hydrogène et forméniques diminue continuellement.

2^o Retenu dans l'absorbeur à charbon de lavage.

CO ²	5,6 %
C ⁿ H ²ⁿ	75,9 %
CO	1,1 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	16,4 %
H	1 %

Après le passage sur le charbon actif de lavage, le gaz non-absorbé était dirigé dans un compteur ; le compteur a enregistré 78 litres.

RENDEMENTS (1)

Liquide catalysé.....	662 gr.	soit	80,93 %
Hydrocarbures dans le charbon de lavage.....	52 gr.	—	6,36 %
Charbon déposé	22 gr.	—	2,69 %
Gaz par différence	82 gr.	—	10,02 %

QUATORZIÈME FRACTION.

Elle distille entre 305° et 414°.

Température pendant la catalyse, 610°-650°.

Substance à catalyser, 900 cc.

Durée de la catalyse, 22' en moyenne pour chaque 100 cc.

Liquide catalysé :

Volume.....	712 cc.
D ₁₅,.....	0,9338
Indice d'iode.....	59

1. Les rendements sont rapportés au poids de la substance traitée.

La distillation nous montre que la catalyse a donné naissance à des produits légers dans la proportion de :

4,2 %	du produit primitif, avant	150°
5,4 %	—	180°
8,2 %	—	220°

Le résidu bout jusqu'à 386°.

Par rectification, la partie légère qui distille avant 190°, a donné les fractions suivantes :

Fractions	D ₁₅	N _{D21}	Indice d'iode
75°-100°	0,7497	1,4257	267
100°-110°	0,7636	1,4335	255
110°-120°	0,7762	1,4393	247
120°-130°	0,7889	1,4456	238
130°-140°	0,8005	1,4510	228
140°-150°	0,8092	1,4564	225
150°-160°	0,8187	1,4610	215
160°-170°	0,8291	1,4652	207
170°-180°	0,8374	1,4710	205
180°-190°	0,8501	1,4764	202

On voit que les essences contiennent une importante quantité d'hydrocarbures éthyléniques, qui va en décroissant, dans les fractions qui distillent entre limites de températures plus élevées.

Hydrocarbures liquides retenus par le charbon actif de lavage :

Volume.....	21 cc.
D ₁₅	0,7231
N _{D24}	1,4109
Indice d'iode.....	57

Ce liquide distille entre 54° et 100°.

Gaz. — 1^o A la sortie du tube réactionnel (1), avant de passer sur l'absorbeur à charbon actif :

	1 ^{re} prise %	2 ^e prise %	3 ^e prise %	4 ^e prise %
CO ²	2,7	4,7	7,6	5,4
C ⁿ H ²ⁿ	21,8	45,6	47,9	50,3
O	1,3	1,1	1,4	1,5
CO	3	4,8	3,7	3,7
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	41,8	33,9	30,8	30,7
H	29,3	9,9	8,6	8,4

Comme précédemment, le pourcentage en hydrocarbures éthyléniques augmente ; la proportion d'hydrogène et d'hydrocarbures forméniques diminue continuellement.

2^o Retenu dans l'absorbeur à charbon de lavage.

CO ²	8,7 %
C ⁿ H ²ⁿ	77,4 %
CO	1 %
C ⁿ H ²ⁿ⁺²	12,9 %
H	0 %

Après le passage sur le charbon de lavage, le gaz arrivait dans un compteur ; le compteur a enregistré 76,4 litres.

RENDEMENTS (2)

Liquide catalysé	665 gr.	soit	79,5 %
Hydrocarbures dans le charbon de lavage	60 gr.	—	7,2 %
Dépôt de charbon	25 gr.	—	3 %
Gaz par différence	87 gr.	—	11,3 %

1. Les prises de gaz ont été faites d'heure en heure

2. Les rendements sont rapportés au poids de la substance traitée.

Rendement en essences. — Le produit qui nous intéresse spécialement étant l'essence formée à la suite des catalyses, voici quelques observations qui se rapportent à son rendement :

Fractions.

Formation d'essence	2°	5°	8°	11°	14°
Avant 150° ...	19,2 %	8 %	10,5 %	4,5 %	4,2 %
Avant 180° ...	25,7 %	15,5 %	16,5 %	6,5 %	5,4 %

On voit que la plus grande quantité d'essence qui distille avant 180° est fournie par la deuxième fraction ; elle diminue progressivement dans les fractions suivantes, de densité croissante et de teneur plus forte en hydrocarbures aromatiques. Donc, pour obtenir un meilleur rendement en essence il faut soumettre à la catalyse, sur l'Acticarbène, à 600°-650°, des produits de densité moyenne, semblables à la 2° fraction de gas-oil.

Les hydrocarbures aromatiques et éthyléniques dans les essences. — Dans toutes les essences, la nitration nous a relevé la présence **du toluène et du xylène** dans les fractions correspondantes et un essai qualitatif nous a montré l'existence des dioléfinés. L'indice d'iode très élevé nous indique la forte proportion en hydrocarbures éthyléniques formés. Les indices d'iode sont plus élevés dans les essences fournies par une fraction plus lourde de gas-oil ; ce qui indique une plus forte proportion

d'hydrocarbures éthyléniques dans ces essences. Cette proportion plus élevée d'hydrocarbures non-saturés détermine des densités plus grandes et des indices de réfraction plus élevés.

TROISIÈME PARTIE

Etude comparative entre « l'Acticarbone » et le Charbon « le Carbone. »

Les essais, effectués sur l'acticarbone, étaient terminés, lorsque nous nous sommes décidé d'employer comme catalyseur la forme spéciale de charbon activé, fait par des procédés différents de l'acticarbone et qui nous a été fourni par la Société « Le carbone ». L'échantillon que nous avons reçu porte le n° 1085. Il se présente sous forme d'un pavé, dont la section carrée a 85 mm. de côté et une hauteur de 30 mm. C'est un aggloméré, d'une poudre noire assez facilement friable et d'une densité apparente de 0,9042.

Pour le mettre sous une forme d'emploi convenable, nous l'avons concassé en petits fragments ; tel, il a été employé dans nos essais catalytiques.

Ayant fait un essai qualitatif sur ce nouveau charbon, au point de vue de la catalyse du gas-oil roumain, nous avons obtenu des bons résultats. Il nous a paru alors intéressant, d'étudier d'une manière plus approfondie ce nouveau catalyseur et de comparer les résultats obtenus, avec ceux qui ont été fournis par l'acticarbone.

1° INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE, DE LA VITESSE DU PASSAGE DU GAS-OIL ET DE LA MASSE DU CATALYSEUR

Mode opératoire :

Comme précédemment, le catalyseur est placé dans un tube de quartz de 60 cm. de long, chauffé dans un four électrique. Les produits de la réaction sont condensés à la sortie du tube et les gaz non condensables sont mesurés et analysés.

$$1^{\circ} T. = 500^{\circ}.$$

CATALYSEUR. L'ACTICARBONE.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantité de catalyseur (gr)	Durée de la catalyse (')	Substance traitée (cc.)	Produits catalysés		% d'essence (1)
			Liquide (cc.)	Gaz (litres)	
20	35	200	194	3	11,75
	69	200	193	3,6	13,25
40	35	200	184	4,8	16
	143	200	182	6,6	22,25
60	35	200	174	7,8	19,5

1° *Température.* — A 500°, la transformation du gas-oil s'effectue déjà manifestement. Cette transformation produit du gaz qui se dégage (3 à 7,8

1. Sous la dénomination d'essence on entend toute la partie légère, qui passe à la distillation, avant 220° ; le pourcentage se rapporte à la substance employée à la transformation.

litres) ainsi que de l'essence en proportion appréciable (11,75 % à 22,25 %).

2^o *Variation du poids du catalyseur* (1). — Plus il y a de catalyseur, plus la transformation est accentuée. La transformation est évaluée par la quantité de gaz formé.

3^o *Influence du temps de passage* (2). — Plus le temps de passage est long, plus la transformation du gas-oïl est profonde.

Rendement. — Pour obtenir un pourcentage plus grand d'essence, il faut que la durée du passage du gas-oïl soit plus longue et qu'on fasse emploi d'une plus grande quantité de catalyseur.

$$2^{\circ} T. = 550^{\circ}.$$

A) LE CARBONE.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantité de catalyseur gr.	Durée de la catalyse (')	Substance traitée (cc.)	Produits catalysés		% Essence
			Liquide (cc.)	Gaz (L)	
30	30	100	92	3,2	9
	30	100	88	6,6	16
60	29	100	87	4,7	10
	60	100	85	7,1	17
	93	100	81	11,8	19

1. Les facteurs : substance à catalyser, température et durée de passage restent constants.

2. Les facteurs : substance à catalyser, température, quantité de catalyseur restent constants.

Analyses du gaz (1).

Quantité de catalyseur	Durée de la catalyse	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
30 gr..	30'	5,8	38,3	1,2	4,5	16,4	33,8
	60'	4,7	37,8	1,2	4,6	15,6	36,1
60 gr..	29'	3,4	39,1	1,3	3	14,6	38,6
	60'	4,4	40,7	0,6	4,4	13,2	36,7
	93'	5,1	42,4	1,3	3	11,2	37

1° *Influence de la température.* — L'activité catalytique, à 550°, produit de bons résultats, car, la destruction moléculaire qui n'est pas violente (3,2 à 11,8 lit. de gaz dégagé) éméne une bonne formation d'essence.

Le gaz qui se dégage de la catalyse est presque aussi riche en hydrocarbures forméniques qu'éthyléniques ; il contient une faible proportion d'hydrogène.

2° *Variation du poids du catalyseur.* — Pour une plus grande quantité du catalyseur, il se dégage un peu plus de gaz et le produit liquide catalysé contient également un peu plus d'essence.

3° *Influence du temps de passage.* — Plus le temps de passage est long, plus la transformation du gas-oil est profonde.

Rendement. — Pour obtenir un pourcentage plus

1. Les prises de gaz ont été effectuées 15' après le commencement de l'opération catalytique.

grand d'essence, il faut surtout que la durée du passage du gas-oïl soit plus longue.

B) L'ACTICARBONE.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantité de catalyseur (gr.)	Durée de la catalyse (')	Substance traitée (cc.)	Produits catalysés		% Essence
			Liquide (cc.)	Gaz (L)	
30	30	100	70	13,5	23
	59	100	67	15,5	25
60	30	100	53	15,9	26
	61	100	49	16,5	24
	87	100	25	27,5	16

Analyses du gaz (1).

Quantité de catalyseur (gr.)	Durée de la catalyse (')	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
30	30	1,6	17,5	1	3,9	6,6	69,4
	60	1,8	13,5	0,6	4,3	15,7	64,1
60	30	2,2	13,4	1,3	3,5	11,5	68,1
	61	2	9,5	1,3	3,2	17,6	66,4
	87	2,9	10,2	1,5	2,8	18,7	63,9

1^o Influence de la température. — L'activité catalytique est beaucoup plus avancée qu'à 500° (dégagement de gaz : 13,5 lit. à 27,5).

Le gaz qui se dégage, est très riche en hydrocarbures forméniques ; l'hydrogène et les carbures éthyléniques se trouvent en plus faible proportion.

1. Les prises du gaz ont été effectuées 15' après le commencement de l'opération catalytique.

2° *Variation du poids du catalyseur.* — Plus il y a de catalyseur, plus la transformation est accentuée. La transformation est évaluée par la quantité de gaz formée.

3° *Influence du temps de passage.* — Plus le temps de passage est long, plus la transformation du gaz oil est profonde (voir le dégagement du gaz, produit pendant les catalyses).

Rendement. — Pour obtenir un pourcentage maximum d'essence, il faut choisir une durée de passage « optima » pour une quantité donnée de catalyseur. De tous les cas étudiés, nous remarquons celui qui nous donne le meilleur rendement : 60 gr. d'acticarbon et une durée de passage de 30', pour 100 cc. de gas-oil.

3° T. 600°.

A) LE CARBONE.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantité de catalyseur (gr.)	Durée de la catalyse (')	Substance traitée (cc.)	Produits catalysés		% Essence
			Liquide (cc.)	Gaz (L)	
30	29	100	82	10,1	16,5
	60	100	74	15,1	20,1
	91	100	71	16,7	22,5
60	30	100	82	10	17,5
	59	100	72	15,2	20

ANALYSES DU GAZ

Quantité de catalyseur gr.	Durée de la catalyse (')	CO ² %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
30	{ 29	5,3	46	2,1	4	9,8	32,8
	{ 60	4,7	44,9	1,6	3,4	14,4	31
	{ 91	4,6	45,2	1,3	2,3	11,2	35,4
60	{ 30	4,7	46,9	1,8	4,3	10,5	31,8
	{ 59	4,2	46,4	1,3	4	12,1	32

1^o *Influence de la température.* — La réaction de transformation et destruction moléculaire est devenue plus rapide, en raison de l'augmentation de la température à laquelle on travaille (gaz dégagé : 10 à 16,7 lit.).

Le gaz qui se dégage de la catalyse est riche en hydrocarbures éthyléniques (44,9 % à 46,9 %) un peu moins riche en hydrocarbures forméniques (31 % à 35,4 %) et relativement pauvre en hydrogène (9,8 % à 14,4 %).

2^o *Variation du poids du catalyseur.* — Il n'est pas à remarquer une influence pratique de la quantité du catalyseur.

3^o *Influence du temps du passage.* — Plus le temps du passage est long, plus il y a de gaz qui se dégage de la catalyse.

Rendement. — Pour obtenir un pourcentage plus grand d'essence il faut que la durée du passage du gas-oil, soit plus longue.

B) L'ACTICARBONE.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantité de Catalyseur (gr.)	Durée de la Catalyse (')	Substance traitée (cc.)	Produits catalysés		% Essence
			Liquide (cc.)	gaz (L)	
30	43	100	63	19	21
	58	100	61	21,5	23
60	29	100	41	25	20
	60	100	32	32,7	18

ANALYSES DU GAZ

Quantité de Catalyseur	Durée de la Catalyse	CO ₂ %	C _n H _{2n} %	O %	CO %	H %	C _n H _{2n+2} %
30	43'	2	17,4	1,4	3,6	20	55,6
	58'	2	13,8	0,5	3,4	19,4	60,9
60	29'	1,5	14,3	1,6	3,1	22,1	57,4
	61'	2,1	11,9	1,5	2,7	22,6	59,2

1° *Influence de la température.* — La réaction de destruction moléculaire est violente. Il se dégage 19 à 32,7 litres de gaz, suivant la valeur des facteurs qui influencent eux aussi la marche de la catalyse : poids du catalyseur et durée du passage du gas-oil à transformer.

Le gaz dégagé est riche en hydrocarbures forméniques (55,6 % à 60,9 %), beaucoup moins riche en hydrogène (19,4 à 22 %) et relativement pauvre en hydrocarbures éthyléniques (11,9 à 17,4 %).

2° *Variation du poids ou catalyseur.* — Plus il y a de catalyseur, plus on obtient du gaz et moins on recueille d'essence.

3° *Influence du temps de passage.* — L'influence d'une durée de passage plus longue se manifeste toujours dans le même sens ; l'émiettement des molécules se produit plus profondément.

Rendement. — Pour obtenir un pourcentage maximum d'essence, il faut choisir une durée de passage « optima », pour une quantité donnée de catalyseur. Le meilleur de tous les cas que nous avons étudiés est celui où nous avons employé 30 grammes de catalyseur et une durée de passage de 58' pour 100 cc. de gas-oil.

4° T. 700°

A) LE CARBONE.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantité de catalyseur (gr.)	Durée de la catalyse (')	Substance traitée (cc.)	Produits catalysés		% Essence
			Liquide (cc.)	Gaz (L)	
30	30	100	38	35	12,5
	60	100	42	39,6	17
60	30	100	37	33,5	12,5
	60	100	42	37	16

ANALYSES DU GAZ

Quantité de catalyseur gr.	Durée de la catalyse (')	CO ²	C _n H ²ⁿ	O	CO	H	C _n H ²ⁿ⁺²
		%	%	%	%	%	%
30	30	5,2	43,9	1,3	2,6	9,7	37,3
	60	4,4	38	1,7	3,5	16,2	36,2
60	30	4,3	42,4	1,4	3,2	14,8	33,9
	60	4,4	40,5	1,7	3,3	17,1	33

Tout en remarquant la violence de la réaction catalytique qui produit une grande quantité de gaz (33,5 à 39,6 litres) nous avons à faire les mêmes remarques que pour les catalyses effectuées à 600° et toujours sur « le carbone » comme catalyseur (en ce qui concerne la constitution du gaz, l'influence de la quantité de catalyseur et de la variation du temps de passage du gas-oil).

Rendement. — Pour obtenir un pourcentage plus grand d'essence, il faut que la durée du passage du gas-oil soit plus longue.

B) L'ACTICARBONE.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Quantité de catalyseur (gr.)	Durée de la catalyse (')	Substance traitée (cc.)	Produits catalysés		% Essence
			Liquide (cc.)	Gaz (L)	
30	29	100	46	29	13,5
	60	100	38	39,5	13
60	29	100	25,5	37,5	8,5
	60	100	19	48	8

ANALYSES DU GAZ

Quantité de catalyseur (gr.)	Durée de la catalyse (')	CO ₂	C _n H _{2n}	O	CO	H	C _n H _{2n+2}
		%	%	%	%	%	%
30	29	2,6	23,6	1,2	2,7	29,6	40,3
	60	2,1	17,1	1,2	2,6	34,9	42,1
60	29	2,4	16,4	0,8	2,8	35,9	41,7
	60	1,9	8,4	0,8	2,4	40,1	46,4

Tout en remarquant la violence de la réaction

catalytique qui produit une grande quantité de gaz (29 à 48 lit.) nous avons à faire les mêmes remarques que pour les catalyses effectuées à 600° et toujours sur *l'acticarbone* en ce qui concerne la constitution du gaz, l'influence du poids de catalyseur employé et de la variation du temps de passage du gas-oil.

Rendement. — Pour obtenir un pourcentage maximum d'essence, il faut choisir une durée de passage « optima » pour une quantité donnée de catalyseur. Le meilleur de tous les cas que nous avons étudiés est celui où nous avons employé 30 gr. de catalyseur et une durée de passage de 29' pour 100 cc. de gas-oil.

Comparaison.

Influence de la température. — Soit pour « l'acticarbone », soit pour « le carbone », l'augmentation progressive de la température produit une destruction de plus en plus profonde du gas-oil qui est soumis à la catalyse, ce qui est conforme à toutes les connaissances que nous avons sur les catalyses faites avec d'autres produits.

Pour une même température, comprise entre 500° et 600°, la destruction est plus prononcée, lorsqu'on emploie comme catalyseur « l'acticarbone » ; cependant, avec l'augmentation de la température et vers 700°, les degrés d'activité de ces deux catalyseurs tendent à devenir identiques.

Les transformations commençantes ou très profondes, ne sont pas favorables pour l'obtention d'une quantité appréciable d'essence. A ce point de vue, nous observons que la meilleure température est de 550°, lorsqu'on emploie l'acticarbone; et de 600°, lorsqu'on emploie le charbon « le carbone ».

Ainsi, les proportions d'essence sont :

Avec l'Acticarbone :

A 500°.....	11,75 %	— 22,25 %	du produit primitif
A 550°.....	16 %	— 26 %	—
A 600°.....	16,5 %	— 22,5 %	—
A 700°.....	8 %	— 13,5 %	—

Avec le Carbone :

A 550°.....	9 %	— 19 %	du produit primitif
A 600°.....	16,5 %	— 22,5 %	—
A 700°.....	12,5 %	— 16 %	—

A 500° et 550°, « l'acticarbone » fournit plus d'essence que le « carbone » ; à 600, ils donnent pratiquement la même quantité d'essence. A 700°, « le carbone » fournit plus d'essence que l'« acticarbone ».

Dans le gaz obtenu des catalyses effectuées sur le « carbone », le pourcentage des composants garde pratiquement les mêmes limites à toutes les températures. D'une façon générale, ce gaz contient plus d'éthyléniques, moins d'hydrocarbures forméniques et moins d'hydrogène que le gaz fournit par « l'acticarbone ». Dans ce dernier, le pourcentage C^2H^{2n} garde pratiquement les mêmes limites à toutes les

températures, alors que le pourcentage de l'hydrogène augmente, pendant que celui des hydrocarbures forméniques diminue progressivement.

Influence de la masse de catalyseur. — Pour l'acticarbone, il existe toujours une proportion directe qui lie la transformation du gas-oïl à la masse du catalyseur en service ; cette relation n'existe pas pour le « carbone » parce que, vraisemblablement, il présente en gros morceaux une surface d'activité beaucoup plus grande que les grains d'acticarbone.

Influence du temps de passage. — A toute température et pour tous les deux catalyseurs, plus la durée de la catalyse est longue, plus la transformation et la destruction du gas-oïl est profonde.

Cette conclusion générale ressort de cette étude où il ne s'agit pas de l'intervention du vieillissement du catalyseur ; nous allons voir plus loin quelle est l'influence de ce nouveau facteur.

* * *

VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR

Mode opératoire. — L'opération se fait toujours dans les mêmes conditions décrites auparavant.

Catalyseur : le carbone.

1^o T. 550°.

600 cc. de gas-oil ont été traités à plusieurs reprises, à la température de 550°. Après chaque passage sur le catalyseur, nous avons distillé le produit transformé et retiré l'essence, jusqu'à 220°. Le résidu a été repassé sur le catalyseur, de manière à obtenir une nouvelle quantité d'essence. Cette opération a été renouvelée plusieurs fois, jusqu'à ce que le résidu catalysé ne fournit plus, que des faibles quantités d'essence.

Le poids de catalyseur employé a été de 60 gr. et la vitesse de passage : 100 cc. dans 90' en moyenne.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Liquide catalysé cc.	Essence avant 220° cc.	% d'essence (1)	Résidu après 220° cc.
1 ^{er} passage	492	113	19	379
2 ^e passage	328	62	10,33	266
3 ^e passage	238	36	6	202
4 ^e passage	184	19,2	3,2	164,8

Observations. — 1^o Nous remarquons donc, que les 600 cc. de gas-oil ont fourni, après quatre passages successifs, 230 cc. d'essence, soit un pourcentage de 38,5 % du produit primitif.

1. Le % d'essence se rapporte aux 600 cc. de gas-oil, produit primitif.

2° Nous avons remarqué également, pendant le cours des expériences, que la quantité d'essence produite pour chaque 100 cc. dans le premier passage des 600 cc. de gas-oïl, *est sensiblement constante et égale à 19 cc., le liquide recueilli étant d'ailleurs également constant* — 82 cc. —, ce qui indique une perte de charbon et gaz de 18 cc.

3° Dans les transformations des résidus, le catalyseur est devenu moins actif, ou bien le produit à transformer est plus résistant. En effet, le volume du gaz produit est moindre que dans le premier passage et la quantité de liquide catalysé recueilli est plus grande, soit 87 cc. à 90 cc. ; par contre, la proportion d'essence est moindre.

VOLUME DE GAZ DÉGAGÉ DE LA CATALYSE

POUR 100 CC. DE SUBSTANCE TRAITÉE.

Premier passage (gasoil).....	10,9 l. en moyenne.
Deuxième passage (résidu 1°)	8 l. —
Troisième passage (résidu 2°).....	6,6 l. —
Quatrième passage (résidu 3°)....	5 l. —

Analyses du gaz.—Pour chaque passage du gas-oïl, nous avons fait plusieurs analyses du gaz produit, une dans l'intervalle de catalyse de chaque 100 cc.

		CO ₂ %	CuH ₂ n %	O %	CO %	H %	CuH ₂ n+2 %
1 ^{er} passage.....	1 ^o	5,4	42,4	1,3	3	11,2	37
	2 ^o	3,9	45,9	1,4	3,2	9,6	36
	3 ^o	4,6	45,1	1,4	3,4	9,5	36
	4 ^o	3,7	45,9	0,9	2,8	9,7	37
	5 ^o	3,6	46	1,2	2,9	9,4	33,9
	6 ^o	3,6	47,2	1,8	3	9,3	35,1
2 ^e passage.....	1 ^o	3,8	42,6	1,1	3,6	10,8	38,1
	2 ^o	5,2	42,8	1,3	3,1	10,2	37,4
	3 ^o	4	41,7	1,6	3,3	10,7	38,7
3 ^e passage.....	1 ^o	3,9	40,2	1,6	2,9	10,3	41,1
	2 ^o	3,9	38,8	1,1	3	12,1	41,1
4 ^e passage.....	1 ^o	3,7	33	1,5	2,5	8	51,3

En résumé, les résultats obtenus à 550° nous font remarquer l'importante influence du catalyseur qui nous apporte un appréciable pourcentage d'essence (38,5 % après les quatre passages effectués); ils nous prouvent — au moins pour le temps qu'ont duré nos recherches — que le catalyseur garde une activité constante sur un produit à transformer, dont la constitution reste toujours la même; ils nous indiquent que le gaz contient surtout un fort pourcentage d'hydrocarbures éthyliques et que le dépôt de charbon ne se forme pas en grande quantité.

Catalyseur : l'acticarbone.

T. : 550°.

Le mode de travail est exactement identique à celui exposé à la page 94, lors des expériences ana-

logues, effectuées avec le même gas-oïl, sur le catalyseur « le carbone ».

600 cc. de gas-oïl ont été traités à plusieurs reprises, à la température de 550°. Après chaque passage sur le catalyseur, nous avons distillé le produit transformé et retiré l'essence, jusqu'à 220°. Le résidu a été repassé sur le catalyseur, de manière à obtenir une nouvelle quantité d'essence. Cette opération a été renouvelée plusieurs fois, jusqu'à ce que le résidu catalysé ne fournit plus que des faibles quantités d'essence. Le poids de catalyseur employé a été de 60 gr et la vitesse de passage : 100 cc. dans 90', en moyenne.

Les résultats obtenus sont les suivants :

	Liquide catalysé cc.	Essence avant 220° cc.	% d'essence (1)	Résidu après 220° cc.
1 ^{er} passage ...	414	134	22,3	280
2 ^e passage.....	246,7	37,6	6,27	209,1
3 ^e passage.....	193,2	19,2	3,2	174
4 ^e passage.....	156,2	13	2,16	143,2

Observations. — 1° Nous remarquons donc, que les 600 cc. de gas-oïl ont fourni après quatre passages successifs, 203,8 cc. d'essence, soit un pourcentage de 33,93 % du produit primitif ; mais :

2° Au contraire de ce qu'il a été dit lors de l'emploi du catalyseur « le carbone », nous avons remarqué que la quantité d'essence produite pour

1. Le % d'essence se rapporte aux 600 cc. de gas-oïl, produit primitif.

chaque 100 cc. dans le premier passage de 600 cc. de gas-oïl, au lieu d'être constante, diminue (étant de 16 cc. dans le produit catalysé recueilli de la première centaine de cc. de gas-oïl transformé, elle monte à 26 cc. pour la deuxième centaine et diminue continuellement jusqu'à 19 cc., pour les derniers 100 cc. de gasoil catalysé) alors que le liquide recueilli augmente de 25 cc. à 90 cc. ce qui indique une perte de charbon et gaz qui varie en diminuant de 75 cc. à 10 cc. Une remarque analogue est confirmée également pendant le cours des expériences correspondantes aux passages suivants (catalyses des résidus).

3^o Dans les transformations des résidus, le catalyseur devenu moins actif se montre progressivement moins efficace avec ces produits à transformer, plus résistants. En effet, le volume du gaz produit est moindre que dans le premier passage et la quantité de liquide recueilli est plus grande ; par contre, la proportion d'essence est moindre.

VOLUME DE GAZ DÉGAGÉ DE LA CATALYSE

POUR 100 CC. DE SUBSTANCE TRAITÉE.

Premier passage (gasoil)	27,5 l. (1 ^{ers} 100 cc. de gasoil) à 12 l. ; (derniers 100 cc. de gasoil).
Deuxième passage (résidu 1 ^o)	6,5 l. en moyenne.
Troisième passage (résidu 2 ^o)	4,2 l. —
Quatrième passage (résidu 3 ^o)	3 l. —

Analyses du gaz.— Pour chaque passage du gas-oïl, nous avons fait plusieurs analyses du gaz produit, une dans l'intervalle de catalyse de 100 cc.

		CO ² %	C ₂ H ₂ n %	O %	CO %	H %	C ₂ H ₂ n+2 %
1 ^{er} passage.....	1 ^o	2,9	10,2	1,5	2,8	18,7	63,9
	2 ^o	2	10	1,3	3	27,4	56,3
	3 ^o	2	15,3	0,8	2,8	21,7	57,4
	4 ^o	2,3	19	0,5	2,9	19,1	56,2
	5 ^o	3	21,7	0,8	3,4	22,2	48,9
	6 ^o	2,4	24,3	1,1	3	15	54,2
2 ^e passage.....	1 ^o	2,5	23,9	1,3	3,4	25	43,9
	2 ^o	2,3	24	0,7	2,5	24,7	45,8
3 ^e passage.....	1 ^o	2,6	24	0,8	2,4	14,5	55,7
	2 ^o	2,8	23,8	0,8	2,6	23,1	46,9
4 ^e passage.....	1 ^o	2	23,4	1,4	3	29,6	40,6

En résumé, des résultats obtenus à 550°, on conclut, qu'après quatre passages, la catalyse sur l'Acticarbène nous fournit moins d'essence que la catalyse effectuée sur « le carbone ». Le carbone se présente comme un catalyseur d'activité à peu près constante, tandis que l'Acticarbène, très actif au début de la réaction, voit ses propriétés catalytiques diminuer avec le temps.

2^o T. : 700°.

A) LE CARBONE.

900 cc. de gas-oil ont été catalysés de façon à ce qu'on enregistre les résultats obtenus après la catalyse de chaque 100 cc. Le poids de catalyseur employé a été de 45 gr. Les résultats obtenus sont les suivants :

Centaine de cc. de gas-oil	Durée du passage (^o)	Substance catalysée			Analyses de gaz						Dépôt de charb.
		liquide cc.	gaz (l.)	% d'essence	CO ² %	C·H ³ · %	O %	CO %	H %	C·H ² ·+2 %	
1 ^o	55	42	35,8	14	4,7	40,8	1,3	3	16,7	33,5	
2 ^o	60	49	34,5	17	3,6	46,6	1,3	3,8	10,6	34,1	2
3 ^o	60	50	32,7	16	4,1	41,6	1,4	3,4	13,2	36,3	3
4 ^o	60	44	37,8	15	3,7	42,5	1,3	2,8	7,7	42	4
5 ^o	60	45	36,2	15,6	4,5	45,8	2,3	3,4	11,8	32,2	4
6 ^o	60	43	38,2	14,6	5,4	41,2	1,1	3,4	13,9	35	4
7 ^o	67	43	39,5	14,4	5,5	39,1	1,3	3	14,2	36,9	4
8 ^o	62	44	39	15	5,4	43,6	1,3	2,5	13,8	33,4	4
9 ^o	60	47	36	15,3	7,2	42,6	1,6	3,4	12,8	32,4	3

Les résultats ci-dessus nous montrent l'activité pratiquement constante du catalyseur pendant toutes ces catalyses. Non seulement la quantité d'essence, mais même la courbe de distillation de cette essence ne change pratiquement pas d'une catalyse à l'autre. Le volume du liquide recueilli après chaque catalyse est lui aussi pratiquement constant. Le dégagement du gaz, presque identique pour chaque catalyse, est aussi d'une constitution pratiquement invariable.

B) L'ACTICARBONE.

600 cc. ont été catalysé de façon à ce qu'on enregistre les résultats obtenus après la catalyse de chaque 100 cc. de gas-oil. Le poids du catalyseur employé a été de 45 grammes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1. Le pourcentage d'essence se rapporte à la substance traitée.

Ordre des centaines de cc. de gasoil	Durée du passage (')	Substances catalysées			Analyses de gaz						Dépôt de charbon
		Liquide (cc.)	Gaz (L)	% d'essence	CO ^s %	C ^s H ^s %	O %	CO %	H %	C ^s H ^s + %	
1 ^o	61	28,5	46,1	9	3	16,1	1	2,7	35,6	41,6	21
2 ^o	61	44	36,8	15,3	3,7	34,5	1,4	2,9	16,3	41,2	9
3 ^o	60	44,5	35,4	16,6	4,9	39,3	1,3	4	15,7	34,8	7
4 ^o	58	51	33,5	16,5	5,1	45,4	1,3	3,3	11,8	33	3
5 ^o	60	49	34,1	16,6	5,1	44,8	1,4	3,8	11,5	33,4	4
6 ^o	61	48	36	16	5,1	41,4	1,4	2,9	13,7	35	4

La très violente activité du catalyseur (au début de son emploi) diminue au fur et à mesure de son vieillissement (rapidement au commencement, de moins en moins vite après).

La diminution continuelle de l'énergie catalytique se traduit par la diminution du gaz qui se dégage ; non seulement la quantité de gaz, mais aussi sa constitution varie : le pourcentage d'éthyléniques monte rapidement au commencement et de moins en moins vite après, pour s'arrêter à une limite pratiquement constante ; en compensation, le pourcentage d'hydrogène et d'hydrocarbures forméniques est en diminution progressive.

Aussi, nous obtenons une plus grande proportion de liquide catalysé qui nous donne progressivement un pourcentage plus élevé d'essence. Nous remarquons également la diminution du dépôt de charbon qui reste dans le tube réactionnel.

Cependant, après la quatrième catalyse, nous ne remarquons plus de différences pratiques entre les résultats des catalyses qui en suivent. Nous obtenons toujours la même quantité d'essence, de gaz, et

de dépôt de charbon; il n'y a plus de différences entre les courbes de distillation des essences obtenues; il n'y a plus de différences pratiques non plus, entre les analyses du gaz qui se dégage de la catalyse.

Nous donnons l'explication suivante à ses observations : le catalyseur initial « l'acticarbone », a toujours la tendance de perdre son pouvoir catalytique (les premières trois catalyses le prouvent); seulement, un nouveau facteur intervient. Celui-ci est le dépôt de charbon qui s'agglomère dans le tube réactionnel et qui, à partir du moment où il se trouve en quantité suffisante pour qu'il puisse montrer son activité, va remplacer progressivement l'action de l'ancien catalyseur.

L'activité du dépôt de charbon est identique à celle du catalyseur « le carbone », car les résultats inscrits ci-dessus et ceux parallèles, remarqués lors des expériences identiques sur le carbone, peuvent se superposer.

Comparaison.

Les expériences que nous venons de faire, montrent que « le carbone » manifeste toujours une activité constante; donc, il ne vieillit sensiblement pas; au contraire, « l'acticarbone » vieillit toujours. A la température de 550°, l'influence de son vieillissement peut être suivie, plus longtemps qu'à 700°. A cette dernière température, à partir d'un certain moment,

le fort dépôt de charbon résulté de l'égrénement moléculaire du gas-oïl transformé commence son rôle catalytique et remplace ainsi l'ancien catalyseur. L'influence catalytique du dépôt de charbon est constante.

A 550°, au commencement de l'emploi, « le carbone » est moins actif que « l'acticarbone » ; cependant, « le carbone » ayant une activité constante, alors que « l'acticarbone » la perd graduellement, on remarque, qu'après un temps d'emploi, l'ordre de ces activités se renverse. A 700°, il n'est plus possible de constater une distinction nette entre les deux catalyseurs, car les résultats qu'ils donnent, quoique différents au commencement de leur emploi, deviennent cependant comparables de tous points de vue, très peu de temps après.



ESSENCES

Toutes les essences obtenues à la suite des expériences comprises dans cette troisième partie du travail ont été analysées.

**1° Essence obtenue des catalyses
effectuées à 500°.**

A) ACTICARBONE.

	Volumé cc.	D_{15}	$N_{D_{21}}$	Indice d'iode
Avant 100°	2	0,7053	1,3996	90
100°-110°	7,3	0,7199	1,4047	80
110°-120°	6,5	0,7352	1,4106	74
120°-130°	14,3	0,7506	1,4184	69
130°-140°	13,3	0,7667	1,4270	59
140°-150°	10,6	0,7785	1,4336	57

La nitration nous a fourni l'identification du métaxyène.

Présence des dioléfinés. — Après l'évaporation sur le bain marie, nous avons trouvé, que 100 gr. d'essence donnent 0,0127 gr. de résidu.

**2° Essence obtenue des catalyses
effectuées à 550°.**

A) LE CARBONE.

	cc.	D_{15}	$N_{D_{21}}$	Indice d'iode
Avant 100°	4,4	0,7339	1,4180	167
100°-110°	2,8	0,7581	1,4293	160
110°-120°	3,5	0,7693	1,4343	158
120°-130°	2,2	0,7805	1,4393	134
130°-140°	2,5	0,7875	1,4429	124
140°-150°	3	0,7999	1,4475	121

La nitration nous a permis d'identifier le métaxyène.

B) L'ACTICARBONE.

	cc.	D ₁₅	ND ₂₁	Indice d'iode
Avant 100°	2,2	0,7422	1,4175	93
100°-110°	4,4	0,7487	1,4228	83
110°-120°	6,3	0,7648	1,4307	83
120°-130°	8,2	0,7829	1,4392	76
130°-140°	10,2	0,7882	1,4479	77
140°-150°	11	0,8117	1,4567	66

La nitration nous a fourni l'identification du mé-taxylène.

Après l'évaporation sur le bain-marie, nous avons trouvé, que 100 gr. d'essence donnent 0,0444 gr. de résidu constitué de dioléfines.

3° Essence obtenue des catalyses effectuées à 600°.

A) Le CARBONE.

	cc.	D ₁₅	ND ₂₁	Indice d'iode
Avant 100°	6	0,7630	1,4329	179
100°-110°	6	0,7727	1,4436	165
110°-120°	7,3	0,7887	1,4513	145
120°-130°	7,4	0,8000	1,4559	136
130°-140°	4,5	0,8106	1,4601	123
140°-150°	9	0,8166	1,4637	115

La nitration nous a fourni l'identification du mé-taxylène seulement, dans les fractions qui distillent entre 120° et 150°.

Présence des dioléfines. — Après l'évaporation

d'une quantité d'essence, nous avons trouvé un résidu de 1 gr. pour 100 grammes d'essence.

B) L'ACTICARBONE.

	cc.	D_{15}	$N_{D_{15}}$	Indice d'iode
Avant 100° :	1,8	0,7695	1,4338	108
100°-110° :	3,5	0,7752	1,4407	92
110°-120° :	5,5	0,7908	1,4491	83
120°-130° :	8	0,8063	1,4580	80
130°-140° :	9,8	0,8187	1,4653	70
140°-150° :	8	0,8295	1,4712	65

La nitration nous a fourni l'identification du xylène seulement, dans les fractions qui distillent entre 120° et 150°.

Les dioléfines se trouvent dans la proportion de 0,165 gr. pour 100 grammes d'essence.

4° Essence obtenue des catalyses effectuées à 700°.

A) LE CARBONE.

	cc.	D_{15}	$N_{D_{20}}$	Indice d'iode
Avant 100° :	12	0,8324	1,4807	93
100°-110° :	16,2	0,8451	1,4867	76
110°-120° :	25	0,8556	1,4918	58
120°-130° :	22	0,8619	1,4955	51
130°-140° :	17,5	0,8653	1,4987	56
140°-150° :	17,5	0,8692	1,5019	54

La nitration nous a permis l'identification de la

benzine, du toluène et du xylène, dans les fractions correspondantes.

Les dioléfines se trouvent dans la proportion de 0,8224 gr. pour 100 gr. d'essence.

B) L'ACTICARBONE.

	cc.	D ₁₅	n _{D19}	Indice d'iode
Avant 100°	7,5	0,8190	1,4708	90
100°-110°	11,4	0,8289	1,4768	84
110°-120°	15	0,8413	1,4822	79
120°-130°	12,7	0,8486	1,4865	74
130°-140°	11,5	0,8540	1,4892	77
140°-150°	11	0,8590	1,4920	76

La nitration des fractions nous a permis l'identification de la benzine, du toluène et du xylène dans les fractions correspondantes.

Présence des dioléfines. — Après l'évaporation d'une quantité d'essence, nous avons trouvé que les dioléfines s'y trouvent dans la proportion de 0,959 gr. pour 100 grammes d'essence.

De ces résultats on conclut :

La nitration indique partout l'existence du xylène; le toluène est apparu dans les essences obtenues à 600°-650°; le benzol n'a été identifié que dans les essences obtenues des catalyses faites à 700°. Cela prouve que les catalyses effectuent la destruction progressive des molécules aromatiques supérieures

qui se trouvent dans le gas-oil primitif. A 500° même, il se forme du xylène en très petite quantité ; sa proportion s'accroît progressivement dans les essences obtenues jusqu'à 700° inclus ; à cette dernière température, à cause de l'avancement de la rupture moléculaire, ainsi qu'à la suite de la cyclisation des éthyléniques (la diminution de l'indice d'iode aux environs de cette température en est la preuve) il apparaît également le toluène et le benzol.

L'apparition progressive d'une plus grande quantité d'hydrocarbures aromatiques au fur et à mesure que la température augmente, s'observe par l'augmentation continue de la densité et de l'indice de réfraction.

Présence des dioléfines. — Il se trouve des dioléfines dans toutes les essences, mais une essence obtenue de la catalyse d'une plus haute température, en contient une plus grande quantité ; il est à remarquer que la proportion en dioléfines, très faible dans les essences obtenues à 500° et à 550°, devient appréciable, dans celles provenant des catalyses effectuées à 600° et 700°.

CONCLUSIONS

I

Les essais catalytiques préliminaires, effectués avec les différentes fractions de gas-oïl, sur les catalyseurs métalliques, ont donné des mauvais rendements en essences, pour des températures allant jusqu'à 550°. Les 2^e et 3^e fractions du gas-oïl ont fourni 7 % et 8 % d'essence jusqu'à 185°. Les proportions diminuent avec les fractions élevées du gas-oïl, qui sont plus riches en hydrocarbures aromatiques.

II

Catalyses sur le charbon actif « acticarbone ».

L'emploi des charbons actifs nous a conduit à la formation d'une notable proportion d'essence, soit avec le pétrole lampant, soit avec le gasoïl.

1^o Lampant.

La formation de nouveaux produits légers, distillant avant 150°, a eu lieu dans les proportions suivantes :

Températures de catalyse	Essence formée
500°.....	27 %
550°.....	17 %
600°-650°.....	8,8 %

Les expériences effectuées dans l'intervalle de température 500°-650° indiquent que l'action catalytique augmente rapidement avec la température ; mais, en ce qui concerne le rendement en essence, la température de 500° est la meilleure.

2° Gas-oil brut.

A 500°, l'activité du catalyseur, devient après peu de temps sensiblement nulle et le pourcentage d'essence formée diminue graduellement.

Portion	Volume recueilli	Essence	
		Avant 150°	Avant 180°
1	175 cc.	9,6 %	15,8 %
2	184 cc.	10,5 %	15,6 %
3	189 cc.	8 %	14 %
4	192 cc.	4,8 %	7 %
5	198 cc.	4,6 %	6,8 %

En comparant les proportions d'essences formées avec celles du lampant, on constate, qu'à la même température, *le gas-oil fournit moins d'essence que le lampant*, ce qui est intéressant pour la transformation des pétroles riches en lampant.

Ce fait peut présenter de l'intérêt pour la transformation du pétrole roumain, qui contient une proportion notable de lampant, surtout, le jour où ce

dernier sera de moins en moins utilisé pour l'éclairage.

A 600°-650°, on obtient une quantité d'essence moindre qu'à 500° : 9,1 % avant 150°.

3° Fractions de gas-oil.

a) A 500°, la formation de produits légers n'a pas lieu dans les mêmes proportions avec les différentes fractions du gas-oil.

Fraction	Essence	
	Avant 150°	Avant 180°
III	12,5 %	22 %
VIII	6,7 %	15,5 %
XIV	4 %	12 %

b) Et à 610°-650°, la formation de nouveaux produits légers a eu lieu dans les proportions suivantes :

Fraction	Essences	
	Avant 150°	Avant 180°
2	19,2 %	25,7 %
5	10,5 %	16,5 %
8	8 %	15,5 %
11	4,5 %	6,5 %
14	4,2 %	5,4 %

Les résultats des catalyses des fractions de gas-oil effectuées dans l'intervalle de température 500°-650° indiquent que le meilleur rendement en essence *est* fourni par les fractions de tête, moins riche en hydrocarbures aromatiques.

Catalyses sur le charbon « Le Carbone ».

Tout d'abord, nous avons quelques remarques à faire au sujet du contenu du brevet rappelé à la page 29 et suivantes, qui annonce de très grands rendements d'essence, obtenus avec le charbon « Le carbone » aux températures où nous avons constaté que l'activité de ce catalyseur est nulle, ou bien très faible.

Nous avons fait passer, sur 50 grammes de catalyseur, à la température de 350°, 150 cmc. de notre gas-oïl, pendant 48' ; nous avons constaté, qu'à la suite de cette catalyse, le dégagement de gaz est nul ; aussi, la transformation du liquide est nulle, la distillation du produit recueilli présentant une courbe identique à celle du liquide primitif ; la transformation de notre gas-oïl ne s'effectue donc pas à 350°.

Un autre essai catalytique, effectué avec le même gas oïl, à la température de 500°, sur 60 gr. de catalyseur « le carbone », — la catalyse s'effectuant dans l'intervalle d'une heure, — nous a donné à la distillation, 13 cmc. d'essence, qui passe avant 220°. On voit donc que les résultats donnés par les catalyses du gas-oïl roumain, à des températures s'élevant à 500° et sur « le carbone » comme catalyseur sont loin de correspondre aux données du brevet sus-cité, qui annonce des rendements excellents même à 350° et 450°.

Etant donné le faible rendement d'essence que nous obtenons avec notre gas-oil jusqu'à 500°, nous avons augmenté davantage la température.

Nous avons recueilli les produits des catalyses effectuées entre 500° et 700° et les avons comparés à ceux fournis par « l'Acticarbhone », dans les mêmes conditions de travail.

Etude comparative entre « l'Acticarbhone » et « le Carbone ».

Activité de transformation.

Au début de l'emploi, la destruction est plus prononcée lorsqu'on emploie comme catalyseur l'acticarbhone. La formation de gaz en est la preuve.

T.	Gaz dégagé pour 100 cc. traités	
	Acticarbhone	Carbone
500°	3 l. — 7,8 l.	
550°	13,5 l. — 27,5 l.	3,2 l. — 11,8 l.
600°	19 l. — 32,7 l.	10 l. — 16,7 l.
700°	29 l. — 48 l.	35 l. — 39,6 l.

et il se forme de l'essence dans les proportions suivantes rapportées au produit primitif :

T.	Acticarbhone	Carbone
500°	11,75 — 22,25 %	13 %
550°	16 — 26 %	9 — 19 %
600°	16,5 — 22,5 %	16,5 — 22,5 %
700°	8 — 13,5 %	12,5 — 16 %

On voit qu'à 500° et 550° l'acticarbhone fournit

plus d'essence que le carbone ; ils fournissent pratiquement la même quantité à 600°. A 700°, le carbone fournit plus d'essence que l'acticarbone. Quant au rendement, la meilleure température est de 550°, lorsqu'on emploie l'acticarbone et de 600 lorsqu'on emploie le charbon « le carbone ».

Vieillissement du catalyseur.

On a prouvé que le carbone a une activité sensiblement constante, alors que l'acticarbone la perd graduellement ; à cause de cela, on remarque qu'après un temps d'emploi, le carbone devient plus actif que l'acticarbone.

Ainsi, à 550°, la catalyse de 600 cmc. de gas-oil traités à plusieurs reprises, jusqu'à ce que le résidu ne fournit plus que des faibles quantités d'essence a donné les proportions suivantes de gaz, pour 100 cmc. de substance traitée.

	Le carbone	L'acticarbone
I ^{er} passage ...	10,9 l.	27,5 l. — 12 l.
II ^e passage ...	8 l.	6,5 l. en moyenne.
III ^e passage ..	6,6 l.	4,2 l. en moyenne.
IV ^e passage...	5 l.	3 l. en moyenne.

et la quantité totale d'essence obtenue après toute la série de transformations a été de 33,93 % du produit primitif pour « l'acticarbone » et de 38,5 % pour le carbone ».

On voit donc, que tenant compte du vieillissement du catalyseur, l'emploi du charbon le carbone « est toujours préférable à l'acticarbone ».

Essences.

De l'étude de toutes les essences obtenues au cours de notre travail, nous avons conclu :

La nitration indique partout l'existence du xylène; le toluène apparaît dans les essences obtenues entre 600°-650° et la benzine seulement dans celles fournies par les catalyses effectuées à 700° ; à 500° même, il se forme du xylène en très petite quantité. L'apparition du toluène à partir de 600° et de la benzine vers 700° est due à l'accélération — avec la température — *de la rupture des molécules aromatiques supérieures, qui se trouvent dans le gas-oil primitif, ainsi qu'à la cyclisation des éthyléniques, qui prennent naissance dans le premier stade de transformation catalytique.*

L'apparition progressive d'une plus grande quantité d'hydrocarbures aromatiques, au fur et à mesure que la température augmente, s'observe par l'augmentation continuelle de la densité et de l'indice de réfraction. Nous avons d'ailleurs montré, par des mesures quantitatives, que plus la réaction catalytique est violente « en raison de la température », plus la transformation du produit tend vers la naissance des aromatiques.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	7
Cracking du pétrole en phase gazeuse et en présence de catalyseurs.....	9

La catalyse du pétrole de Roumanie.

Matière première.....	13
Mode opératoire.....	16

PREMIÈRE PARTIE. — *Essais préliminaires.*

a) Catalyses sur la ponce simple.....	19
b) Catalyses sur la tournure de cuivre.....	23
c) Catalyses sur la ponce nickelée, ponce cuivrée, tournure de cuivre et charbon actif acticarbone.....	24

DEUXIÈME PARTIE. — *Catalyses sur le charbon actif.* *Catalyses sur le charbon actif acticarbone.*

A) LAMPANT.

1° T. : 500°.....	32
2° T. : 550°.....	34
3° T. : 600°-650°.....	34

B) GAS-OIL BRUT.

1° T. : 500°.....	37
2 T. : 600°-650°.....	43
I. Gas-oil catalysé sur charbon neuf.....	43
II. Gas-oil catalysé sur charbon usagé.....	46

III. Catalyse du résidu de la première opération.....	51
IV. Catalyse du résidu de la deuxième opération.....	53
Rendements	56
Produits légers qui distillent avant 150°.....	56
Hydrocarbures aromatiques et éthyléniques dans les essences.....	57

C) FRACTIONS DE GAS-OIL.

T. : 500°.....	61
T. : 610°-650°.....	64

TROISIÈME PARTIE. — *Etude comparative entre l'acticarbone et le charbon de carbone.*

1° Influence de la température, de la vitesse de passage et de la masse du catalyseur.....	82
1° T. : 500°.....	82
2° T. : 550°.....	83
3° T. : 600°.....	86
4° T. : 700°.....	89
Comparaison.....	91
2° Vieillessement du catalyseur.....	93
1° T. : 550°.....	94
2° T. : 700°.....	99
Comparaison.....	102
ESSENCES.....	103
CONCLUSIONS.....	109

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Biréfringence magnétique des liquides purs

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Mai 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

